

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio

# Ultraschnelle Relaxation und Elektronentransfer bei Photosensibilisatoren basierend auf Übergangsmetallen der ersten Reihe

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität Rostock

vorgelegt von Aleksej Friedrich

geboren am 22.06.1985 in Schymkent, Kasachische SSR, UdSSR

aus Rostock

Rostock, 19. Juli 2019

[https://doi.org/10.18453/rosdok\\_id00002618](https://doi.org/10.18453/rosdok_id00002618)

Gutachter:

Prof. Dr. Stefan Lochbrunner, Universität Rostock

Prof. Dr. Josef Wachtveitl, Goethe-Universität Frankfurt am Main

Am 13.12.2019 öffentlich Verteidigt.

# Kurzzusammenfassung

Eine Herausforderung der Energiewende ist die Speicherung der Sonnenenergie. Eine Möglichkeit ist die photokatalytische Herstellung von Wasserstoff aus Wasser. Hierfür werden neben Katalysatoren auch Photosensibilisatoren benötigt. Diese Lichtsammleinheiten sollen die solaren Photonen für die Katalyse nutzbar machen und so die Energie für den Kreislaufprozess zur Verfügung stellen. In dieser Arbeit wurden Metallkomplexe auf Basis von Übergangsmetallen der ersten Reihe wie Chrom, Eisen und Kupfer auf ihre Eignung als Photosensibilisatoren untersucht, da ihre gute Verfügbarkeit sie zu attraktiven Kandidaten macht.

Mit Hilfe von ultraschneller Anrege-Abfrage-Spektroskopie konnten die intramolekularen Prozesse, die sich an die Absorption eines Photons anschließen, beobachtet werden. Bei Chrom- und Eisenkomplexen findet eine schnelle Relaxation in niederenergetische, metallzentrierte Zustände statt, die noch keine Anwendung in der photokatalytischen Wasserstoffherstellung zulassen. Anhand von Eisenkomplexen wurde gezeigt, dass durch ein geeignetes Design der Liganden solch eine Relaxation verlangsamt werden kann und so für die Katalyse nutzbare Zustände entstehen können. Weiterhin wurde ein Modellsystem zur Wasserstoffherstellung untersucht, das auf einem Kupferkomplex als Photosensibilisator basiert. Es zeigte sich, dass die Effizienz bei der Übertragung von Elektronen vom Photosensibilisator auf den Katalysator bei 31% liegt, was darauf hindeutet, dass die Ausbeute durch Ladungsrekombinationsprozesse begrenzt ist. Die Erkenntnisse dieser Arbeit zeigen, dass die aktuellen verfügbaren Metallkomplexe auf Basis von Chrom, Eisen oder Kupfer derzeit noch nicht zur effizienten Wasserstoffherstellung geeignet sind. Eisenkomplexe, immobilisiert auf Halbleitern (heterogene Photokatalyse), könnten durchaus schon Anwendung finden und bei einer optimierten Gestaltung der Liganden auch für die homogene Photokatalyse attraktiv werden.

## Abstract

Efficient production of solar fuels can help to overcome the need for fossil energy sources in our society. A photocatalytic system, which generates solar fuels like hydrogen, requires, besides the catalyst, a photosensitizer. This light harvesting unit absorbs the sun light and supplies the catalytic system with energy to keep the reaction cycle going. This thesis focuses on photosensitizers based on the first row transition metals chromium, iron, and copper. Their good availability make these metal complexes attractive candidates as photosensitizers.

Ultrafast pump-probe spectroscopy is used to get insight into the relaxation processes following photo absorption. Chromium and iron complexes suffer from fast relaxation into low-energy metal-centered states, which prevent photocatalytic hydrogen generation. On the basis of iron complexes, it was shown, how smart design of ligands can slow down such a relaxation and a potentially catalytically usable state can be obtained. Furthermore, a hydrogen evolving model system based on a copper complex as photosensitizer was studied. The efficiency for the electron transfer from the photosensitizer to the catalyst was determined to be 31%. This indicates that charge recombination processes prevent a high hydrogen yield. In this thesis it was shown that current chromium, iron or copper based

photosensitizers don't have the ability to efficiently generate hydrogen. Up to date, iron complexes immobilized on semi-conductors (heterogeneous catalysis) may be applicable in photocatalysis, but by a smart design of ligands it should be possible to use these complexes in homogeneous photocatalysis, too.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Vorbetrachtungen und Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Kraftstoffe auf solarer Basis und die Rolle der Photokatalyse . . . . .	3
2.2	Aspekte der Ligandenfeldtheorie . . . . .	4
2.3	Lumineszenzlebensdauer und Löschprozesse . . . . .	6
2.4	Diffusion geladener Teilchen . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>11</b>
3.1	Transiente Absorptionsspektroskopie . . . . .	11
3.1.1	Transiente Absorption im Femtosekundenbereich . . . . .	11
3.1.2	Transiente Absorption im Nanosekundenbereich . . . . .	12
3.2	Zeitaufgelöste Lumineszenz . . . . .	13
3.3	Globale Analyse der Messdaten . . . . .	15
3.4	Sauerstofffreies Arbeiten . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Chromkomplexe</b>	<b>17</b>
4.1	Elektronische Struktur und stationäre Spektren . . . . .	17
4.2	Langlebige Photolumineszenz . . . . .	18
4.3	Ultraschnelles Intersystem Crossing . . . . .	19
<b>5</b>	<b>Eisenkomplexe</b>	<b>23</b>
5.1	Rolle der <i>N</i> -Heterocyclischen Carben-Gruppen bei Eisenkomplexen . . . . .	23
5.1.1	Abhängigkeit der MLCT-Lebensdauer von der Anzahl der NHC-Gruppen . . . . .	24
<b>6</b>	<b>Kupferkomplexe</b>	<b>29</b>
6.1	Stationäre Absorption und Lumineszenz . . . . .	29
6.2	Katalytisches System . . . . .	32
6.3	Elektronentransfer zwischen Photosensibilisator und Katalysator . . . . .	33
6.3.1	Reduktives versus oxidatives Löschen . . . . .	33
6.3.2	Elektronentransfer vom Photosensibilisator zum Katalysator . . . . .	35
6.3.3	Schlussfolgerungen . . . . .	39
<b>7</b>	<b>Resümee</b>	<b>41</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>51</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>53</b>
	<b>Tagungsbeiträge</b>	<b>57</b>

<b>Danksagung</b>	<b>61</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>63</b>
<b>Selbstständigkeitserklärung</b>	<b>65</b>







# 1 Einleitung

Unsere Gesellschaft ist fundamental auf Energie angewiesen, z.B. zum Anbau und zur Lagerung von Lebensmitteln, zur Versorgung von Städten mit Trinkwasser, Elektrizität oder für den Verkehr. Die Sonne spielt als die größte Energiequelle, die der Menschheit zur Verfügung steht, eine zentrale Rolle. Die fossilen Brennstoffe, auf die unsere heutige Lebensweise angepasst ist, sind als Biomasse gespeicherte Sonnenenergie. Allerdings führt die Förderung und der Verbrauch dieser fossilen Biomasse unter anderem zu Umweltzerstörung und einer anthropogenen Klimaveränderung.<sup>[1]</sup>

Eine alternative Energieversorgung wäre durch die effiziente Nutzung der Sonnenenergie möglich.<sup>[2]</sup> Die direkte Gewinnung der elektrischen Energie aus dem Sonnenlicht wird heute mit der Photovoltaik betrieben. Windkraftanlagen basieren indirekt auch auf der Sonnenenergie, denn diese treibt das Wettersystem auf der Erde an. Allerdings kann elektrische Energie unzureichend gespeichert werden und dies stellt das Transportwesen vor enorme Schwierigkeiten. Eine Speicherung der Lichtenergie in Form von chemischer Energie könnte dieses Problem lösen und einen umfassenden gesellschaftlichen und wirtschaftlichen Wandel, hin zum Verzicht auf das Verbrennen fossiler Brennstoffe, auslösen.<sup>[2]</sup>

Akira Fujishima und Kenichi Honda konnten 1972 zeigen, dass eine photokatalytische Wasserstoffherstellung möglich ist, womit Sonnenenergie in Form von Wasserstoff gespeichert werden könnte. Bei der Bestrahlung einer Titandioxiddiode mit ultraviolett (UV) Licht entstanden Elektron-Loch-Paare. Die Elektronen wurden zu einer Platinelektrode geleitet, an der aus Wasser Wasserstoff entstand, während an der Titandioxidelektrode Sauerstoff freigesetzt wurde.<sup>[3,4]</sup> Prinzipiell funktioniert dieses System zwar, aber es wird nur ein geringer Anteil des Lichtes verwendet. Das bedeutet, die erzeugten Mengen an Wasserstoff sind zu gering, um wirtschaftlich zu sein. Nach Vincenzo Balzani muss ein photokatalytisches System, um erfolgreich zu sein, die folgenden Punkte erfüllen<sup>[5]</sup>:

- Das Absorptionsspektrum sollte das solare Spektrum abdecken.
- Das System muss in der Lage sein, eine endotherme Reaktion auszuführen, indem es Photonen absorbiert.
- An die endotherme Reaktion müssen sich weitere Reaktionen anschließen, die das System in den Ausgangszustand zurückführen.
- Die Quantenausbeute der endothermen Reaktion muss so hoch wie möglich sein.
- Innerhalb der Reaktionskaskade muss mindestens eine exotherme Reaktion unter bestimmten Bedingungen (nützliche Reaktion) stattfinden.
- Die nützliche Reaktion sollte so viel wie möglich der absorbierten solaren Energie umsetzen.
- Das Produkt der nützlichen Reaktion sollte speicherbar und transportabel sein.
- Das System muss wirtschaftlich [und ökologisch] sein.

Ein System, welches all diese Bedingung erfüllt, wurde noch nicht entwickelt. Neben der Gruppe der Halbleiter<sup>[6–10]</sup>, wie z.B. Titandioxid<sup>[6]</sup> und der Gruppe der Perowskite<sup>[11]</sup>, gehören Metallkomplexe<sup>[12,13]</sup> zu vielversprechenden Kandidaten als aktive Komponenten eines photokatalytischen Systems.<sup>[14,15]</sup>

Ein Vorteil von Metallkomplexen ist, dass durch eine Änderung an den Liganden auch eine Änderung des Absorptionsspektrums<sup>[16,17]</sup> und der Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale<sup>[18]</sup> herbeigeführt werden kann.

In der Photochemie und Photokatalyse werden oft Metallkomplexe aus seltenen Erden und Edelmetallen wie Ruthenium<sup>[19–22]</sup>, Iridium<sup>[23–26]</sup>, Platin<sup>[27,28]</sup> oder Rhenium<sup>[29]</sup> eingesetzt. Diese sind aber rar und dementsprechend teuer.

Häufig vorkommende Metalle des d-Blocks wie Eisen, Kupfer oder Chrom sind schlecht untersucht, hätten aber den großen Vorteil der leichten Verfügbarkeit und des niedrigen Preises. Allerdings zeigen Metallkomplexe, die aus seltenen Metallen und relativ einfachen Liganden wie bpy (2,2'-Bipyridin) oder ppy (2-Phenylpyridin) bestehen, in der Photochemie eine relativ hohe Effizienz. Dieselben Entwicklungsstrategien bzw. einfache Liganden führen aber bei den Metallen des d-Blocks zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen.

Die Photokatalyse kann im Großen und Ganzen auf zwei Teilaspekte reduziert werden: Die Absorption des Lichtes und der Katalyseprozess an sich. Die getrennte technische Umsetzung durch einen Photosensibilisator (PS) und einen Katalysator ermöglicht es, die Eigenschaften der Katalyse und der Photonenabsorption unabhängig voneinander zu designen bzw. zu optimieren. Hierdurch wird aber ein Elektronentransfer zwischen Photonenabsorber und Katalysator nötig. Es ist offensichtlich, dass die Absorption des Lichtes durch einen PS und dessen interne Prozesse entscheidend die Gesamteffizienz beeinflussen. Deswegen steht das Verständnis der intramolekularen Relaxation in einem PS im Vordergrund dieser Arbeit. Dabei werden einige potenzielle PS auf Basis von Chrom, Eisen und Kupfer in dieser Arbeit untersucht. Außerdem wird für eine funktionierende Halbreaktion, bei der Wasserstoff produziert wird, der Elektronentransferschritt vom PS zum Katalysator betrachtet und die Effizienz dieses Schrittes bestimmt.

Die vorliegende Arbeit befasst sich im nächsten Abschnitt mit einigen Vorbetrachtungen, die für das Verständnis der Ergebnisse benötigt werden. Dabei werden photophysikalische Prozesse beschrieben, die für das Verständnis der solaren Wasserstofferzeugung hilfreich sind. Im dritten Kapitel werden die wichtigsten Messmethoden, die sauerstofffreie Probenpräparation und die Analyse der Messergebnisse vorgestellt. In den Kapiteln vier bis sechs werden verschiedene Metallkomplexe auf Basis von Chrom, Eisen und Kupfer untersucht. Im Mittelpunkt steht die Frage, ob diese Metallkomplexe als Photosensibilisatoren in photokatalytischen Systemen zum Einsatz kommen können. Dabei haben die Metalle gemeinsam, dass sie günstig auf dem Markt zur Verfügung stehen. Allerdings hat jedes Metall seine spezifischen Vor- und Nachteile. Die zeitaufgelösten spektroskopischen Untersuchungen sollen ein Verständnis der intramolekularen Prozesse liefern und so helfen, in Zukunft den Nachteilen entgegenzuwirken. Im Kapitel Kupfer wird außerdem ein photokatalytisches Modellsystem zur Reduktion von Wasser, das heißt zur Wasserstoffherstellung, vorgestellt. Dabei soll der Elektronentransfer zwischen Photosensibilisator und Katalysator untersucht werden und die Effizienz dieses Schrittes bestimmt werden. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefasst.

## 2 Vorbetrachtungen und Grundlagen

In diesem Kapitel wird die grundlegende Idee der solaren photokatalytischen Wasserstoff-erzeugung vorgestellt und es wird darauf eingegangen, welche Eigenschaften ein guter Photosensibilisator (PS) besitzen muss. Außerdem wird die Aufspaltung der d-Orbitale, die für die elektronischen Zustände vieler PS von entscheidender Bedeutung ist, aus Sicht der Ligandenfeldtheorie betrachtet und es werden Prozesse beschrieben, die sich nach der Absorption eines Photons in einem Molekül abspielen können. Zum Schluss wird die Rolle der Diffusion beim intermolekularen Elektronentransfer beleuchtet.

### 2.1 Kraftstoffe auf solarer Basis und die Rolle der Photokatalyse

An der photokatalytischen Erzeugung von regenerativen Brennstoffen, den so genannten „solar fuels“, die für den Verkehr oder die Energiespeicherung von Bedeutung sind, wird derzeit intensiv geforscht.<sup>[30–35]</sup> Die einfachste Verbindung, die als „solar fuel“ bezeichnet werden kann, ist molekularer Wasserstoff.<sup>[32,36]</sup> Idealerweise ist ein Kreislauf vorstellbar, in dem man aus Wasser mit Hilfe einer photokatalytischen Reaktion die Energie des Sonnenlichtes in Form von Wasserstoff speichert. Beim Einsatz des Wasserstoffs wird Energie wieder freigesetzt und es bleibt nur Wasser übrig.

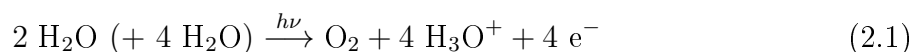
Um diesen Kreislauf zu realisieren, ist eine photokatalytische Reaktion zur Wasserstoff-erzeugung vonnöten. Die Produkte (Wasserstoff + Sauerstoff) befinden sich energetisch auf einem höheren Niveau als das Edukt (Wasser). Mittels Photokatalyse soll im ersten Schritt diese Energiedifferenz mit Hilfe des Sonnenlichtes überwunden werden und im zweiten Schritt muss eine katalytische Reaktion die Spaltung von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff ermöglichen. Der erste Schritt erfüllt somit die Funktion einer Pumpe. Ein Photon wird von einem Photosensibilisator absorbiert, wobei ein Elektron des PS von einem energetisch niedrigen Zustand in einen höheren gebracht wird. Dieses Elektron im angeregten Zustand muss nun auf einen Katalysator übertragen werden. Hieraus lassen sich die Anforderungen an einen PS ableiten<sup>[37,38]</sup>:

- Der PS muss das solare Spektrum nutzen können. Dabei sollte ein möglichst großer Bereich des sichtbaren Spektrums absorbiert werden.
- Der angeregte Zustand (Donorzustand) muss langlebig sein, um Energieverluste durch Relaxation in den Grundzustand zu vermeiden.
- Der Donorzustand des PS muss über dem Akzeptorzustand des Katalysators liegen, um einen Elektronentransfer zu ermöglichen. Hierbei muss beachtet werden, dass ein zu großer energetischer Abstand zu Energieverlust führt und den Elektronentransfer unwahrscheinlicher macht.
- Der Donorzustand des PS und der Akzeptorzustand des Katalysators müssen über einen räumlichen Überlapp verfügen, damit ein Elektronentransfer stattfinden kann. Das bedeutet, dass das Donororbital sich möglichst über den Rand des Komplexes erstrecken sollte.
- Der Grundzustand des PS muss mit einem Elektron wieder aufgefüllt werden.
- Der PS muss unter den Reaktionsbedingungen stabil, also langlebig, sein.

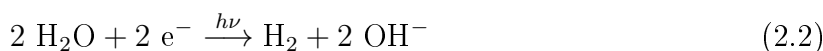
Für eine effiziente Photokatalyse müssen all diese Punkte auf den PS zutreffen. Leider wurde solch ein idealer Metallkomplex noch nicht gefunden.

Aus der Forschung an organischen Leuchtdioden (OLED) sind Kupferkomplexe mit langen Lumineszenzlebensdauern und hohen Quantenausbeuten bekannt.<sup>[39–43]</sup> Da ein PS einen langlebigen angeregten Zustand benötigt, entstand die Idee Kupferkomplexe auch in der Photokatalyse einzusetzen.<sup>[13,44]</sup> Auch Chromkomplexe besitzen den Vorteil einer langen Lumineszenzlebensdauer<sup>[45]</sup> und könnten eventuell als PS eingesetzt werden. Im Gegensatz zu Kupfer- und Chromkomplexen besitzen die angeregten Zustände von Eisenkomplexen eine sehr kurze Lebensdauer und zeigen selten Lumineszenz, aber für eine Anwendung als PS spricht die sehr gute Absorption im sichtbaren Spektrum, vorausgesetzt es gelingt die Lebensdauer zu erhöhen.<sup>[46]</sup>

Eine katalytische Reaktion lässt sich in zwei Schritte unterteilen: Oxidation und Reduktion des Wassers. Bei der Oxidation wird Sauerstoff gebildet und es fallen pro Sauerstoffmolekül vier Elektronen an<sup>[47,48]</sup>:



Diese Elektronen können dann für die Reduktion des Wassers bzw. die Bildung von Wasserstoff genutzt werden<sup>[47,48]</sup>:



Das heißt, für solch eine Reaktion werden zwei verschiedene Katalysatoren benötigt. Elektronen, die an der Sauerstoffseite erzeugt werden, müssen zum Wasserstoffkatalysator transportiert werden.

Aus den oberen Ausführungen wird ersichtlich, dass die Effizienz von Mehrkomponenten-Systemen der homogenen Katalyse aus der photophysikalischen Sicht entscheidend von den Eigenschaften des PS abhängt: Dieser muss das Photon effizient absorbieren und das energiereiche Elektron auf den Katalysator transferieren.

Die Lage der Energieniveaus eines Metallkomplexes hängt von der Wahl des zentralen Metallatoms und der Anordnung der Liganden ab. Deswegen werden im nächsten Abschnitt einige Aspekte der Ligandenfeldtheorie beleuchtet.

## 2.2 Aspekte der Ligandenfeldtheorie

In diesem Abschnitt werden wichtige elektronische Zustände bei Metallkomplexen beschrieben und es wird gezeigt, wie das d-Orbital des Metallatoms im Zentrum des Komplexes und die Liganden die elektronische Struktur des Komplexes bestimmen.

Bei der Ligandenfeldtheorie werden die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Metallatom und den Liganden betrachtet. Dabei werden die negativ geladenen Liganden als Punktladungen angenommen.<sup>[49]</sup> Durch die gegenseitige Abstoßung platzieren sich die Liganden möglichst weit voneinander entfernt. Der Abstand zwischen dem Zentralatom und einem Liganden hängt von der Oxidationszahl des Metallatoms und der Ladung des Liganden ab. Dabei können die Liganden so weit an das Metallatom angenähert werden, bis sie auf die abstoßende Wirkung der Metallelektronen treffen.<sup>[50]</sup>

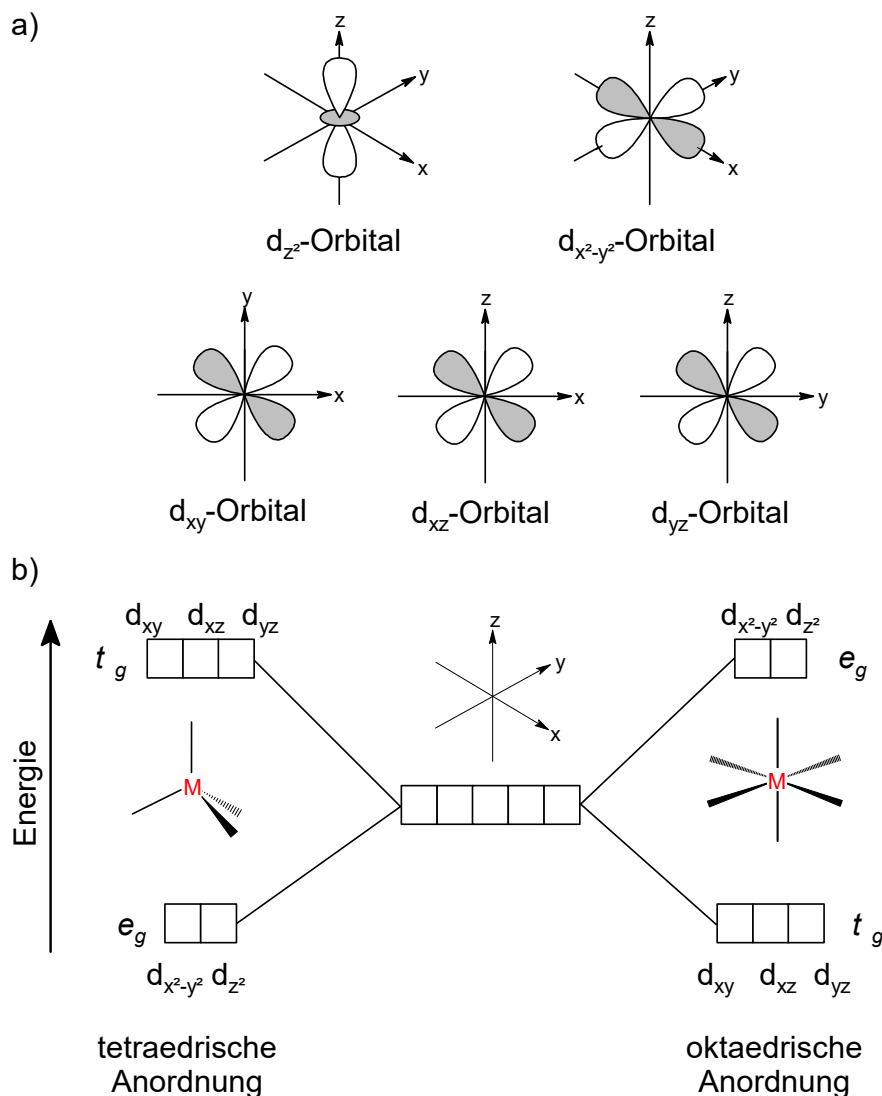


Abb. 2.1: a) Die räumliche Anordnung der d-Orbitale. b) Teilweise Aufhebung der energetischen Entartung der d-Orbitale in Abhängigkeit von der Anordnung der Liganden.

Für die Anordnung der Liganden ist die Form der verschiedenen Elektronenorbitale (siehe Abbildung 2.1 a)) und deren Besetzung wichtig. Die Orbitale des Metallatoms sind mit Elektronen entsprechend der Oxidationsstufe besetzt, die einen Elektronenmangel oder -überschuss angibt.<sup>[49]</sup> Bei einem kugelsymmetrischen System sind die fünf d-Orbitale entartet. Da sich aber die Liganden selten kugelsymmetrisch anordnen, kommt es zu einer energetischen Aufspaltung der d-Orbitale. Hierbei gilt, je größer der Überlapp zwischen den Liganden und den Elektronenorbitalen des Metalls ist, desto energetisch höher liegt das Orbital.<sup>[50]</sup> Exemplarisch ist in der Abbildung 2.1 b) die Aufspaltung der d-Orbitale für ein tetraedrisches System (zum Beispiel Cu(I)-Komplexe, siehe Kapitel 6.1) und ein oktaedrisches System (zum Beispiel Cr(III)-Komplex, siehe Kapitel 4.1) dargestellt.<sup>[50]</sup>

Die Aufhebung der Entartung der d-Orbitale ermöglicht bei einer nicht vollständig besetzten d-Schale die Anregung von metallzentrierten (MC, engl. metal-centered) Zuständen.<sup>[50]</sup> Hierbei verbleibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am zentralen

Metallatom. Ein anderer zentraler Zustand ist der Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (MLCT, engl. metal-to-ligand charge-transfer) Zustand.<sup>[49]</sup> Hierbei wird das Elektron durch die Anregung von dem Metallatom auf einen Liganden übertragen. Das Verständnis solcher Prozesse, wie der Anregung und der anschließenden Relaxationsdynamik, ist wichtig, um Verlustkanäle zu identifizieren und letztendlich den photokatalytischen Prozess zu verbessern. Gerade die MLCT-Zustände sind als energiereiche Zustände mit einem starken Redoxpotential von entscheidender Bedeutung für die Photokatalyse, während die MC-Zustände bei intramolekularen Relaxationsprozessen eine wichtige Rolle spielen.

Bei Kupfer(I)-Komplexen ist die 3d-Schale mit zehn Elektronen voll besetzt. Somit kann es zu keiner Anregung innerhalb der 3d-Schale kommen. Im Gegensatz dazu befinden sich bei Chrom(III)-Komplexen nur drei Elektronen bzw. bei Eisen(II)-Komplexen sechs Elektronen in der 3d-Schale. Da sich die untersuchten Chrom- und Eisen-Komplexe eine oktaedrische Anordnung aufweisen, sind nur die  $t_{2g}$  Orbitale besetzt: bei Chrom einfach und bei Eisen voll. Dies bedeutet, dass bei Relaxationsprozessen von Kupferkomplexen MC-Zustände keine Rolle spielen, jedoch bei Chrom- und Eisenkomplexen wichtig sind.

## 2.3 Lumineszenzlebensdauer und Löschprozesse

Wird ein Photon von einem Molekül absorbiert, so möchte dieses wieder die Energie abgeben und in seinen natürlichen Grundzustand zurückkehren. Die Abgabe der überschüssigen Energie kann entweder durch Abstrahlen eines Photons oder durch nicht-strahlende Prozesse geschehen, wie etwa durch interne Konversion und Abgabe der dabei erzeugten thermischen Energie an das Lösungsmittel. Die Summe der Raten der strahlenden ( $k_{str}$ ) und nicht-strahlenden Prozesse ( $k_{nstr}$ ) ist der Kehrwert der Lumineszenzlebensdauer  $\tau_0$  des Moleküls<sup>[51]</sup>:

$$\frac{1}{\tau_0} = k_{str} + k_{nstr} \quad (2.3)$$

Der Quotient aus der strahlenden Rate  $k_{str}$  und der Summe aller Raten ist wiederum die Quantenausbeute  $\Phi_0$  für die Lumineszenz<sup>[51]</sup>:

$$\Phi_0 = \frac{k_{str}}{k_{str} + k_{nstr}} = k_{str} \cdot \tau_0 \quad (2.4)$$

Dies gilt, solange keine intermolekularen Prozesse auftreten. Gibt es allerdings potenzielle Reaktionspartner, z.B. Elektronenakzeptoren, so können diese das angeregte Molekül in den Grundzustand versetzen, vorausgesetzt, die Moleküle finden durch den Diffusionsprozess zueinander (siehe Kapitel 2.4). Dieser Prozess wird Löschen der Lumineszenz (engl. Quenching) genannt. Bei Anwesenheit von Löschprozessen ( $k_{lösch}$ ) lassen sich die Quantenausbeute  $\Phi$  und die Lebensdauer  $\tau$  wie folgt beschreiben<sup>[51,52]</sup>:

$$\Phi = \frac{k_{str}}{k_{str} + k_{nstr} + k_{lösch}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{\tau} = k_{str} + k_{nstr} + k_{lösch} \quad (2.5)$$

Die Löschung des angeregten Zustandes kann somit die Quantenausbeute und die Lebensdauer reduzieren. Das heißt, die Messung der Quantenausbeute und/oder der Lebensdauer



er bildet einen guten Ansatzpunkt, um intermolekulare Prozesse nachzuverfolgen und zu verstehen.

Zur Interpretation von Messergebnissen muss an dieser Stelle der Begriff Löschen näher erläutert werden, weil es sich hierbei um einen Sammelbegriff handelt. Löschen bezeichnet eine Reduktion der Lumineszenz (siehe Gleichung 2.5), die aber durch sehr unterschiedliche Prozesse hervorgerufen werden kann<sup>[51]</sup>:

- Ein Stoß kann nicht-strahlende Relaxationskanäle aktivieren und so die Energie als thermische Energie an die Umgebung abgeben.
- Donor und Akzeptor könnten im Grundzustand (also ohne Anregung) einen nicht-strahlenden Komplex bilden. Dies führt dazu, dass die Konzentration der fluoreszierenden Moleküle und somit die Quantenausbeute abnimmt, aber nicht die gemessene Lebensdauer, da die Komplexbildung vor der Anregung geschieht und die Lumineszenz von noch ungebundenen PS stammt.
- Das angeregte Molekül geht mit einem anderen Molekül aufgrund seiner Anregung eine Bindung ein und sie bilden ein sogenanntes Excimer. Dieses Excimer relaxiert ohne Abgabe eines Photons in den Grundzustand. Da jetzt die Anregung fehlt, trennen sich die beiden Moleküle wieder.
- Zwischen Donor und Akzeptor kann ein Energietransfer stattfinden.
  - Aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen kann die Anregung bzw. Energie vom Donor zum Akzeptor übertragen werden (Förster-Energietransfer).
  - Das angeregte Elektron des Donors geht auf den Akzeptor über und zur gleichen Zeit geht ein Elektron des Akzeptors auf den Donor über (Dexter-Energietransfer). Das bedeutet, in der Summe wird Energie übertragen, aber es findet kein Ladungstransfer statt.
- Es findet ein Elektronentransfer vom angeregten Donor zum Akzeptor statt.

Wie bereits erwähnt, spielt für die Photokatalyse der Elektronentransfer eine entscheidende Rolle und die anderen Prozesse stellen Verlustkanäle dar. Somit ist es bei der Untersuchung photokatalytischer Systeme wichtig, diese Prozesse unterscheiden zu können. Der Grundgedanke beim Auseinanderhalten der Prozesse ist, dass sich beim Elektronentransfer die Elektronenkonfiguration des Moleküls ändert und damit auch die Absorption. Das heißt, durch das Betrachten der zeitlichen Änderung der Absorption ist es möglich einen Elektronentransfer zu beobachten.<sup>[53]</sup> In den Abschnitten 3 und 6.3.1 findet sich eine Beschreibung, wie dies experimentell realisiert wurde.

Allerdings müssen die Reaktionspartner für einen Elektronentransfer erst einmal zueinander finden. Da in dieser Arbeit homogenen Photokatalyse von zentraler Bedeutung ist, ist Diffusion dabei der entscheidende Prozess und wird im nächsten Abschnitt näher erläutert.

## 2.4 Diffusion geladener Teilchen

Diffusion ist ein ungerichteter, statistischer Prozess (Brownsche Bewegung), der von der Viskosität des Lösungsmittels und der Temperatur abhängt. Marian von Smoluchowski hat aus der Zusammenklumpung von Teilchen in einer Lösung die Formel für die bimolekulare Rate  $k$  für Zusammenstöße pro Sekunde und Konzentration hergeleitet<sup>[54]</sup>:

$$k = 4\pi N_A D(R_D + R_A) \quad (2.6)$$

$N_A$  bezeichnet hier die Avogadro-Zahl,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $R_{D/A}$  die Radien der Reaktionspartner, hier des Elektronendonors und -akzeptors, und  $D$  die Diffusionskonstante, die sich nach der Stokes-Einstein-Relation wie folgt berechnet:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta} \left( \frac{1}{R_D} + \frac{1}{R_A} \right) \quad (2.7)$$

Hierbei bezeichnet  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels und  $T$  die Temperatur. Die Gleichungen 2.6 und 2.7 ergeben zusammen:

$$k = \frac{2N_A k_B T}{3\eta} \cdot \frac{(R_D + R_A)^2}{R_D R_A} = \frac{8N_A k_B T}{3\eta} \cdot \frac{1}{4} \frac{(R_D + R_A)^2}{R_D R_A} \quad (2.8)$$

Für den häufigen Fall, dass die Stoßpartner nahezu gleich groß sind, ergibt der Faktor  $\frac{(R_D + R_A)^2}{R_D R_A} = 4$ . Somit resultiert die Formel<sup>[52,55]</sup>:

$$k = \frac{8N_A k_B T}{3\eta} \quad (2.9)$$

Im Falle, dass der eine Partner einen doppelt so großen Radius besitzt wie der andere, wächst der Faktor unwesentlich auf 4.5. Bei einem unrealistisch 100-fach so großen Radius ergibt sich ein Faktor von 10. An diesen Beispielen wird deutlich, dass die Größe der Partner einen geringen Einfluss auf die Stoßrate hat bzw. dass der Faktor nur langsam zunimmt und die Gleichung 2.9 eine gute Näherung darstellt, da die Stoßpartner für gewöhnlich eine ähnliche Größe besitzen.

Dieses weit verbreitete Modell stößt bei Metallkomplexen an seine Grenzen, da die meisten Metallkomplexe eine Ladung tragen. Dies führt zu einer Anziehung oder Abstoßung der Stoßpartner und beschleunigt oder verlangsamt den Prozess. Peter Debye hat für die Stoßrate geladener Teilchen die folgende Formel hergeleitet<sup>[55]</sup>:

$$k = \frac{2N_A k_B T}{3\eta} \cdot \frac{(R_D + R_A)^2}{R_D R_A} \cdot f = \frac{8N_A k_B T}{3\eta} \cdot \frac{1}{4} \frac{(R_D + R_A)^2}{R_D R_A} \cdot f \quad (2.10)$$

Die Formel entspricht der Gleichung 2.8 bis auf den Korrekturfaktor  $f$ , der die Coulomb-Abstoßung/-Anziehung repräsentiert:

$$f = \frac{Z_D Z_A e_0^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \cdot \frac{1}{R_D + R_A} \cdot \left( e^{\frac{Z_D Z_A e_0^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \cdot \frac{1}{R_D + R_A}} - 1 \right)^{-1} = \frac{b}{(e^b - 1)} \quad (2.11)$$

$$\text{mit } b = \frac{Z_D Z_A e_0^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \cdot \frac{1}{R_D + R_A} \quad (2.12)$$

$Z$  ist die Ladung der Transferpartner,  $e_0$  die Elementarladung,  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante und  $\epsilon_r$  die relative Permittivität des Lösungsmittels. Der in  $b$  auftretende Faktor  $\frac{Z_D Z_A e_0^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}$  besitzt die Einheit einer Länge. Der Wert entspricht der Entfernung, in der zwei positive Ladungen ( $Z_D$  und  $Z_A$ ) eine potentielle Energie besitzen, die der thermischen Energie  $k_B T$  gleicht.<sup>[55]</sup> Für das untersuchte System (siehe Kapitel 6) heißt das, dass die Coulomb-Anziehung zwischen dem Kupferphotosensibilisator und dem Eisenkatalysator bis zu einer Entfernung von 1.6 nm überwiegt, bei größeren Entfernungen jedoch die thermische Bewegungsenergie größer ist.

Wie oben schon beschrieben, spielt die Größe der Stoßpartner eine untergeordnete Rolle. Somit lässt sich die Formel vereinfachen zu <sup>[56]</sup>:

$$k = \frac{8N_A k_B T}{3\eta} \frac{b}{(e^b - 1)} \quad (2.13)$$

Mit dieser Formel lässt sich für die hier behandelten Systeme die bimolekulare Stoßrate der diffusionsgetriebenen Elektronentransferprozesse berechnen.



# 3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die wichtigsten, in dieser Arbeit verwendeten, experimentellen Methoden vorgestellt.

Prozesse, die sich an die Absorption eines Photons anschließen, wie interne Konversion (IC), Intersystem-Crossing (ISC) oder geometrische Umordnung, spielen sich häufig auf der Femtosekundenzeitskala ab. Diese Prozesse können sich durch Grundzustandsbleichen (GSB, engl. Ground State Bleach), Absorption angeregter Zustände (ESA, engl. Excited State Absorption) oder stimulierte Emission bemerkbar machen und über die Änderung der Absorption beobachtet werden. Um diese Prozesse zu verfolgen, wurde die transiente Absorption im Femto- und Pikosekundenbereich mit einem Anrege-Abfrage-Aufbau, der in Abbildung 3.1 gezeigt ist, vermessen.

Bevölkerte niedrig liegende Triplett-Zustände zeichnen sich durch eine hohe Lumineszenzlebensdauer aus. Um die Lumineszenz bzw. die Löschung solcher Zustände zu beobachten, wurde eine Streak-Kamera eingesetzt. Eine Darstellung des Innenlebens der Streak-Kamera findet sich in der Abbildung 3.3. Allerdings lässt sich durch die Messung der Lumineszenzlebensdauer mit der Streak-Kamera nicht unterscheiden, ob die Löschung durch einen unerwünschten Energietransfer oder einen gewollten Elektronentransfer hervorgerufen wird (siehe Kapitel 2.3).

Solch ein Elektronentransfer spiegelt sich in der Änderung der Absorption der beteiligten Moleküle wider, allerdings auf größeren Zeitskalen als 2 ns. Für solche Beobachtungen wurde die transiente Absorption für den Nanosekundenbereich verwendet. Der entsprechende Aufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

## 3.1 Transiente Absorptionsspektroskopie

### 3.1.1 Transiente Absorption im Femtosekundenbereich

Zur Realisierung der Messung werden zwei synchrone Laserpulse an der Probe benötigt. Eine schematische Darstellung des Aufbaus findet sich in Abbildung 3.1. Es wird die Fundamentale eines Titan:Saphir-Lasersystems<sup>[57,58]</sup> in zwei Bündel geteilt. Für die Untersuchung der Eisenkomplexe (siehe Kapitel 5) wurde das Lasersystem CPA-2001 der

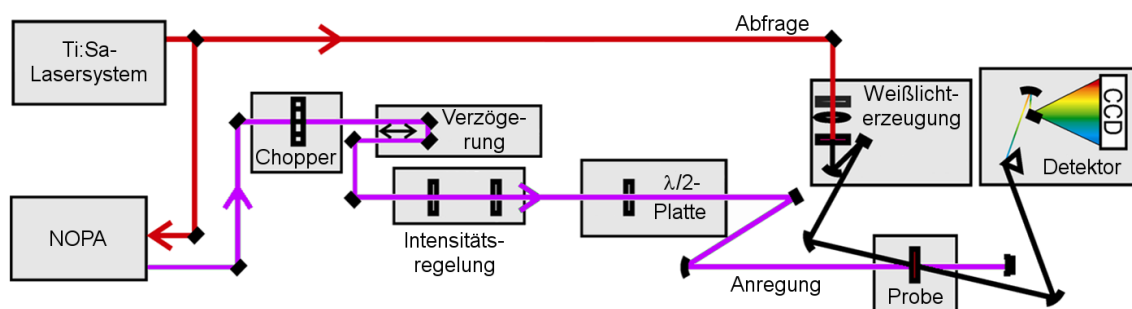


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau des Anrege-Abfrage-Spektrometers zur Detektion von Signalen im Femto- und Pikosekundenbereich.

Firma Clark MXR mit einer Fundamentalwellenlänge von 775 nm benutzt und für den Chromkomplex (siehe Kapitel 4) das Lasersystem Spitfire Pro von Spectra Physics mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm. Das eine Strahlenbündel wird in einen 4 mm dicken  $\text{CaF}_2$ -Kristall fokussiert, um ein Weißlichtkontinuum mit einer spektralen Breite von 350 bis 750 nm zu erzeugen.<sup>[59,60]</sup> Danach wird mit Hilfe von selektiven Spiegeln die Fundamentale herausgefiltert. Dieses Weißlichtkontinuum wird genutzt, um die Probe abzufragen.

Das zweite Strahlenbündel wird in einen nicht-kollinearen optisch-parametrischen Verstärker (NOPA) eingekoppelt. Mit diesem ist es möglich Pulse bei anderen Zentralwellenlängen zu erhalten, die zudem auch noch verkürzt sind. Hierzu wird zuerst in einem Saphirkristall ein Weißlichtkontinuum (ca. 450-750 nm) erzeugt.<sup>[61]</sup> Über einen nicht-linearen parametrischen Prozess wird in einem BBO-Kristall ein spektraler Ausschnitt des Kontinuums mit Hilfe der zweiten Harmonischen (388 nm) verstärkt.<sup>[62]</sup> Für die Eisenkomplexe (siehe Kapitel 5) werden auf diese Weise Anregungspulse bei 550 nm erzeugt. Für den Eisenkomplex **Fe-4** wird allerdings die zweite Harmonische direkt zur Anregung verwendet.

Für den Chromkomplex (siehe Kapitel 4) wird aus dem Weißlichtkontinuum des Saphirkristalls mit Hilfe eines Filters der Infrarotanteil ( $>800$  nm) selektiert und in einen ersten BBO-Kristall eingekoppelt. Hier findet mit Hilfe der zweiten Harmonischen (400 nm) eine Verstärkung des Anteils bei 880 nm statt. In einem zweiten Schritt findet in einem zweiten, ebenfalls gepumpten (400 nm) BBO-Kristall zunächst eine Verstärkung des Laserlichts bei 880 nm und dann eine Frequenzverdopplung zu 440 nm statt. So resultiert ein Puls mit einer Energie von  $0.5 \mu\text{J}$  und einer Länge von ca. 300 fs, der zur Anregung der Probe eingesetzt wird.

Die Energie der Anregung lässt sich über zwei Polarisatoren regeln. Dabei ist der eine Polarisator fest montiert, so dass er die maximale Leistung der Anregung durchlässt. Durch Drehung des zweiten, der dem ersten vorgestellt ist, lässt sich die Leistung regeln. Im Anschluss ist noch eine  $\lambda/2$ -Platte eingebaut, um die Polarisation der Anregung im Verhältnis zur Abfrage zu ändern. Danach werden die Anregungspulse in der Probenküvette fokussiert und zum räumlichen Überlapp mit der Abfrage gebracht.

Das transiente Signal bzw. die Änderung der optischen Dichte  $\Delta OD(\lambda, \Delta t)$  wird aus der Transmission der Probe mit vorhergehender Anregung ( $T^*(\lambda, \Delta t)$ ) und ohne vorhergehender Anregung ( $T_0(\lambda, \Delta t)$ ) gemäß der folgenden Formel berechnet:

$$\Delta OD(\lambda, \Delta t) = -\lg \frac{T^*(\lambda, \Delta t)}{T_0(\lambda, \Delta t)} \quad (3.1)$$

Die Referenzierung des Signals mit  $T_0(\lambda, \Delta t)$  wird durch einen Chopper erreicht, der jeden zweiten Anregepuls blockt.

Der Zeitversatz zwischen der Anregung und der Abfrage wird durch einen verstellbaren Weg der Anregung erzielt. Die Verzögerungsstrecke besteht aus einem Retroreflektor, der auf einem motorisierten Linearverschieber montiert ist. Die maximale Verschiebestrecke beträgt 30 cm. Da der Weg vom Licht zweimal durchlaufen wird, ergibt sich eine maximale Verzögerung von ca. 2 ns.

### 3.1.2 Transiente Absorption im Nanosekundenbereich

Für die transiente Absorptionsspektroskopie im Nanosekundenbereich wird zur Abfrage wie oben ein Weißlichtkontinuum eines  $\text{CaF}_2$ -Kristalls benutzt. Als Pumpquelle dient

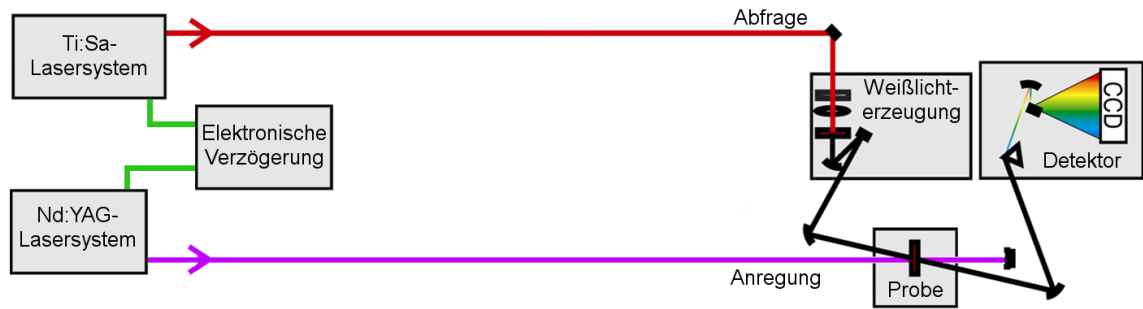


Abb. 3.2: Schematischer Aufbau des Anrege-Abfrage-Spektrometers zur Detektion von Signalen im Nanosekundenbereich.

wieder die Fundamentale des CPA-2001 Lasers bei 775 nm.<sup>[63]</sup>

Zur Anregung wird das Lasersystem NT-242 der Firma Ekspla verwendet, das auf einem Nd:YAG(mit Neodym dotiertes Yttrium-Aluminium-Granat)-Laser<sup>[64,65]</sup> basiert. In der Abbildung 3.2 ist der verwendete Aufbau dargestellt. Das Lasersystem wird extern vom CPA-2001 getriggert, so wird eine Synchronisation zwischen Anregung und Abfrage gewährleistet. Die Verzögerung zwischen Anregung und Abfrage wird elektronisch mit Hilfe eines Pulsgenerators (Delay Generator DG645, Stanford Research Systems) eingestellt. Hierbei wird der Triggerpuls vom CPA-2001 in den Pulsgenerator eingekoppelt, der den Puls bis zu 250  $\mu\text{s}$  verzögert. Die Referenzierung mit  $T_0(\lambda, \Delta t)$  (siehe Gleichung 3.1) wird erreicht, indem der Pulsgenerator nur jeden zweiten Triggerpuls durchlässt und der Nd:YAG-Lasers effektiv bei 500 Hz läuft.<sup>[63]</sup>

Die Fundamentalwellenlänge des Nd:YAG-Lasers liegt bei 1064 nm und die Pulslänge beträgt wenige Nanosekunden. Das Lasersystem enthält nicht-lineare Mischstufen zur Erzeugung der zweiten (532 nm) und dritten (355 nm) Harmonischen. Mit der dritten Harmonischen wird ein optisch-parametrischer Oszillator (OPO)<sup>[66,67]</sup>, der mit zwei BBO-Kristallen (Typ II) ausgestattet ist, gepumpt. Dieser ermöglicht in einem nicht-linearen Prozess aus dem Quantenrauschen Photonen je nach Phasenanpassung mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 2600 nm zu verstärken. Hierbei werden bis 710 nm die Signal-Photonen genutzt und ab 710 nm die Idler-Photonen. Im Anschluss kann dieser Puls in einem BBO-Kristall (Typ I) frequenzverdoppelt werden, um die Wellenlängen zwischen 213 und 300 nm zu erreichen. Alternativ kann auch eine Summenfrequenzerzeugung (SFG) mit der Fundamentalen bei 1064 nm erfolgen, um Wellenlängen im Bereich zwischen 300 und 400 nm zu adressieren. Für typische Messungen an Kupferkomplexen (siehe Kapitel 6) wird eine Wellenlänge von 390 nm benötigt. Dies wird erreicht, indem im OPO Laserpulse mit einer Wellenlänge von 616 nm erzeugt werden und anschließend findet eine Summenfrequenzerzeugung (SFG) mit der Fundamentalen bei 1064 nm statt.<sup>[67]</sup>

## 3.2 Zeitaufgelöste Lumineszenz

Eine Streak-Kamera<sup>[68]</sup> (veraltet: Schmierbildkamera) ermöglicht es die Lumineszenz von Proben zeitaufgelöst zu messen. Mit einem vorangestellten Spektrografen wird zudem eine Wellenlängenauflösung erreicht. Hier wurde die Streak-Kamera Streak Scope C10627 von Hamamatsu Photonics verwendet. In der Abbildung 3.3 ist der prinzipielle Aufbau der Streak-Kamera dargestellt.

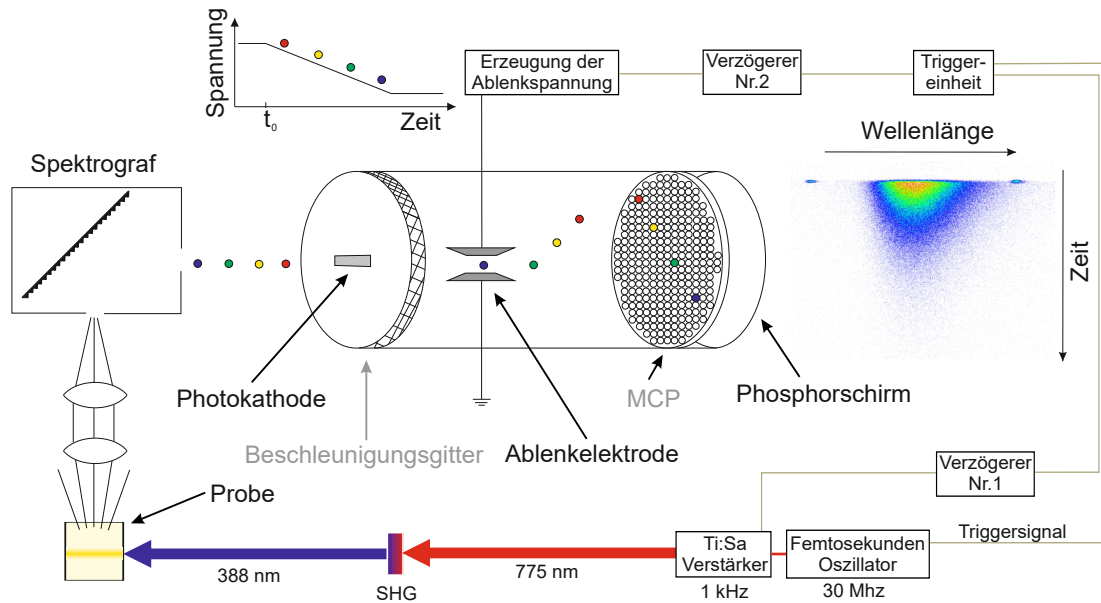


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau einer Streak-Kamera mit der dazugehörigen Triggerung.

Die Anregung einer Küvette mit einer Probe erfolgt bei 388 nm mit der zweiten Harmonischen (SHG) eines Ti:Saphir-Lasersystems. Die Lumineszenz wird kollimiert und auf den Spalt des Spektrographen fokussiert. Im Spektrographen wird mit Hilfe eines holographischen Gitters die Lumineszenz spektral zerlegt, bevor sie dann auf die Photokathode der Streak-Kamera trifft. Aus der Photokathode schlagen die Photonen Elektronen (Photoelektronen) heraus, die beschleunigt werden und das Herzstück der Streak-Kamera, die Ablenkelektrode, passieren, bevor sie auf einen Phosphorschirm treffen. An der Ablenkelektrode liegt eine Spannung an, die mit der Zeit linear von positiven auf negative Werte abfällt. Die Spannung ist so kalibriert, dass beim Maximum die Elektronen den Phosphorschirm oben erreichen und beim Minimum unten. Die Zeitauflösung wird von der Geschwindigkeit, mit der das elektrische Feld reduziert wird, bestimmt. Um zu erreichen, dass die Ablenkspannung genau während des Vorbeiflugs der Photoelektronen abfällt, muss die Streak-Kamera mit dem Lasersystem synchronisiert werden.<sup>[68]</sup>

Das Triggersignal für die Streak-Kamera muss eine niedrige zeitliche Varianz (auch Jitter genannt) aufweisen, um eine hohe zeitliche Auflösung zu erreichen und dieselbe Wiederholrate aufweisen wie die Laserpulse, nämlich 1 kHz. Das Lasersystem stellt zwei unterschiedliche Triggersignale bereit; eines vom Oszillator mit einer Wiederholrate von ca. 32 MHz mit einem relativ niedrigen Jitter und eines vom Verstärker mit ca. 1 kHz und einem relativ hohen Jitter. Um ein Triggersignal mit niedrigem Jitter und einer Wiederholrate von 1 kHz zu erhalten, werden beide Signale in einer Triggereinheit (Streak Trigger Unit C4547) kombiniert. Die Triggereinheit verarbeitet die Signale auf folgendem Weg: nach jedem Puls aus dem Verstärker wird der nächste Puls aus dem Oszillator als einziger zur Streak-Kamera durchgelassen.

Die Streak-Kamera benötigt je nach Zeitfenster (Geschwindigkeit, mit der die Ablenkspannung variiert wird) eine unterschiedlich lange Vorlaufzeit (interne Zeit). Deswegen muss das Triggersignal verzögert werden. Daher geht das 1 kHz Signal vom Verstärker nicht direkt an die Triggereinheit, sondern ist an einen Pulsgenerator (Delay Generator



DG645, Stanford Research Systems) angeschlossen. Dieser erzeugt dann ein Signal mit derselben Wiederholrate, kann aber den Puls beliebig (in 5 ps Schritten) verzögern. Diese nötige Verzögerung wird allerdings mit einem zusätzlichen Jitter erkauft, der durch den Pulsgenerator hervorgerufen wird. Dies stellt jedoch keinen allzu großen Nachteil dar, da der Jitter des 32 MHz-Signals für die Messqualität entscheidend ist. Durch den Pulsgenerator ist es jetzt möglich, das 1 kHz-Signal relativ zum 32 MHz-Signal zu verschieben. Da ein Triggerpuls nur bei einem 32 MHz-Puls ausgelöst wird, heißt das, dass der Triggerpuls nur in 31 ns-Schritten verschoben werden kann. Dies verursacht Probleme, sobald man Lumineszenzlebensdauern im Nanosekunden-Bereich messen möchte, da es möglich ist, dass die Lumineszenz nicht auf dem Bildschirm abgebildet wird. Um dies zu verhindern, wird das Triggersignal durch eine variable, passive Verzögerungseinheit (Delay Unit C1097-05, Hamamatsu Photonics) geleitet. Diese führt selbst keinen zusätzlichen Jitter ein, da hier das Signal lediglich durch verschieden lange Kabel geführt wird. Mit der Einheit kann das Triggersignal um maximal 32 ns verzögert werden, um die Lücke zwischen den 32 MHz-Signalen zu schließen.

Zur Detektion werden die einzelnen Elektronen zunächst mittels einer Mikrokanalplatte (MCP) verstärkt. Die von der Mikrokanalplatte erzeugten Ladungswolken führen auf dem Phosphorschirm zu ausreichend hellen Leuchtflecken, die mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet werden. Die Integrationszeit für eine Bild beträgt normalerweise 12 ms. Damit wird eine hohe Empfindlichkeit erreicht, die es erlaubt einzelne Photonen nachzuweisen. Die Signalintensität wird durch Zählen der Photonen während eines Integrationszeitfensters bestimmt. Bei einer durchschnittlichen Messzeit zwischen fünf und zwanzig Minuten werden genügend Photonen gezählt, um Daten mit hoher Qualität zu erhalten, anhand derer sich Zerfalldynamiken über mehrere Größenordnungen analysieren lassen.

### 3.3 Globale Analyse der Messdaten

Transiente Signale bestehen oft aus einer Summe von mehreren exponentiellen Zerfällen. Um diese sinnvoll zu analysieren, werden die Daten einer globalen Analyse unterzogen. Dabei wird an die gemessenen zeitabhängigen Spektren die folgende Funktion  $F(\lambda, t)$  angepasst<sup>[69]</sup>:

$$F(\lambda, t) = \sum_{i=1}^n AS_i(\lambda) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} + AS_{\infty}(\lambda) \quad (3.2)$$

$AS_i(\lambda)$  sind hierbei Amplitudenspektren, die mit einer Lebensdauer  $\tau_i$  zerfallen. Beim Anpassen wird versucht, eine gute Übereinstimmung mit der geringst möglichen Anzahl  $n$  an Amplitudenspektren bzw. Lebensdauern zu erzielen. Der Term  $AS_{\infty}(\lambda)$  kommt immer dann zum Einsatz, wenn das Signal nach dem Messfenster noch eine langlebige Komponente aufweist. Ein Amplitudenspektrum  $AS_i(\lambda)$  entsteht, indem man bei jeder Wellenlänge dem Zeitsignal eine exponentielle Funktion  $AS_i(\lambda) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}}$  mit der Amplitude  $AS_i(\lambda)$  und der Lebensdauer  $\tau_i$  anpasst. Hierbei ist die Lebensdauer  $\tau_i$  über den gesamten Wellenlängenbereich konstant. D.h. das Amplitudenspektrum entspricht dem Spektrum des Signals, welches mit der Lebensdauer  $\tau_i$  zerfällt. Ist der Zerfall des Signals monoexponentiell, enthält  $F(\lambda, t)$  nur ein Amplitudenspektrum  $AS_1(\lambda)$ . Ist der Zerfall komplexer, erhält man mehrere Amplitudenspektren. Die Spektren stellen im Wesentlichen Differenzspektren nacheinander bevölkerter Zustände dar.

### 3.4 Sauerstofffreies Arbeiten

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Komplexen ist es oft nötig unter Sauerstoffausschluss zu arbeiten. Zum einen weisen Komplexe wie Kupferverbindungen (siehe Kapitel 6) oft Phosphoreszenz auf, d.h. die Emission erfolgt aus einem Triplett-Zustand. Sauerstoff liegt im Grundzustand ebenfalls als Triplett vor. Das bedeutet, der angeregte Komplex würde in Anwesenheit des Sauerstoffs durch einen Triplett-Triplett-Transfer deaktiviert werden. In einem solchen Fall ist es ausreichend, durch die fertig präparierte Probenküvette für ca. zwei Minuten Argon zu leiten. Hierbei wurden Langhalsküvetten verwendet, damit der blasenbildende Prozess nicht zu einem Verlust der Probe führt. Außerdem wurde das Argon zuerst durch das entsprechende Lösungsmittel geleitet, um es damit zu sättigen. Würde man dies nicht machen, würde es zum Ausdampfen des Lösungsmittels aus der Probe führen und es käme zu einer Veränderung der Konzentration.

Zum anderen gehört der verwendete Eisenkatalysator (siehe Kapitel 6.2) zu den Carbonylmetallaten und diese oxidieren bei Sauerstoffkontakt.<sup>[70]</sup> Deswegen muss der Katalysator unter Argonatmosphäre gelagert werden. Als Feststoff übersteht der Katalysator kurzzeitigen Kontakt mit Sauerstoff. Deswegen wird er bei der Probenpräparation unter normaler Atmosphäre abgewogen und mit den weiteren Komponenten des zu untersuchenden Systems (z.B. Photosensibilisator) in einen Zweihals-Rundkolben mit Schlenkaufsatz eingefüllt. Der Schlenkkolben wird mit Hilfe einer Schlenkanlage dreimal vorsichtig sekuriert, d.h. der Kolben wird abwechselnd evakuiert und mit Argon geflutet<sup>1</sup>. Im Anschluss wird auf den Kolben ein leichter Argon-Überdruck gegeben, so dass kontinuierlich Argon aus dem Kolben durch einen der Hälse ausströmt. So wird verhindert, dass Sauerstoff in den Kolben eindringt.

Das Lösungsmittel wird in einen Schlenkkolben gefüllt, der an die Schlenkanlange angeschlossen wird. Aus dem Lösungsmittel wird der Sauerstoff verdrängt, indem Argon durch dieses geleitet wird. Die Dauer des „Entgasens“ muss an das Volumen angepasst werden. Für ca. 200 ml Lösungsmittel sind zehn Minuten ausreichend. Danach muss über die Schlenkanlange Argonüberdruck auf den Kolben gegeben werden. Im Anschluss wird mit Hilfe eines Messinstruments wie einer geeichten Glaspipette (für Azetonitril) oder einer Plastikspritze unter Argongegenstrom die benötigte Menge sauerstofffreies Lösungsmittel entnommen und zur Probe gegeben. Hierbei muss beachtet werden, dass zuvor der Sauerstoff aus der Glaspipette bzw. Spritze entfernt wurde.

Um die Probe in eine Küvette überzuleiten, muss die Küvette zunächst von Sauerstoff befreit werden. Dies erfolgt, indem die Küvette in ein kurzes Schlenkrohr mit einem breiten Hals platziert wird. Das Schlenkrohr wird verschlossen und dreimal sekuriert und bei Argonüberdruck geöffnet. Aus dem Zweihals-Rundkolben mit Schlenkaufsatz wird jetzt die Probe mit einer sauerstofffreien Glaspipette entnommen und schnell in die Küvette überführt. Dann kann die Küvette vorsichtig mit einem Gummistopfen verschlossen und vermessen werden. Auf diesem Wege ist es möglich, Proben ohne Sauerstoff zu präparieren und zu untersuchen.

---

<sup>1</sup>Das Fluten mit Argon muss bei geringem Druck geschehen, sonst wird die Probe weg gepustet.

# 4 Chromkomplexe

Chrom ist ein häufig vorkommendes Material. Es kommt zwar nur selten in gediegener Form vor, aber das Mineral Chromit, aus dem Chrom gewonnen wird, ist weit verbreitet. Metallkomplexe auf Basis von Chrom(III) besitzen oft eine Lumineszenzlebensdauer im Mikrosekundenbereich.<sup>[71–73]</sup> Diese Eigenschaft macht die Komplexe für diffusionsgetriebene Photokatalyse interessant.<sup>[74]</sup> Allerdings weisen viele Chromkomplexe eine Quantenausbeute von weit unter einem Prozent auf, z.B. 0.089% für  $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ , 0.115% für  $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$  oder kleiner als 0.0009% für  $[\text{Cr}(\text{tpy})_2]^{3+}$ .<sup>[45,75,76]</sup>

Die Gruppe um Katja Heinze<sup>1</sup> hat einen Chromkomplex entwickelt, der wasserlöslich ist, eine relativ hohe Quantenausbeute um 12%<sup>[75]</sup> hat und eine Lebensdauer im Mikrosekundenbereich besitzt. Da zwischen Absorption und Emission eine große spektrale Lücke liegt (siehe Abbildung 4.1), lautet die Fragestellung in dem vorliegenden Kapitel: Was passiert nach der Anregung bzw. welche Zustände sind an der elektronischen Relaxation beteiligt? Besonders interessant ist die Lebensdauer des angeregten  $^4\text{T}_{2g}$  Zustandes, da dieser hochenergetisch gelegen ist und eventuell Energie für chemische bzw. katalytische Reaktionen zur Verfügung stellen könnte<sup>[77]</sup>. Die von uns dazu durchgeführten und im Folgenden vorgestellten spektroskopischen Untersuchungen sind detailliert in der Publikation 78 beschrieben.

## 4.1 Elektronische Struktur und stationäre Spektren

Chrom stellt mit fünf Elektronen in der 3d-Schale und nur einem in der eigentlich niedriger liegenden 4s-Schale eine Ausnahme im Periodensystem dar. Beim hier untersuchten Komplex kommt Chrom der Oxidationsstufe drei Cr(III) zum Einsatz, das heißt, es fehlen drei Elektronen. Interessanterweise entfallen aus der 3d-Schale zwei Elektronen und das Elektron aus der 4s-Schale. Dies kann mit der Ligandenfeldtheorie<sup>[50]</sup> (siehe Kapitel 2.2) verstanden werden. Aus ihr geht hervor, dass die d-Schale aufspaltet (siehe Abbildung 4.2) und die Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  energetisch abgesenkt werden. Hierdurch liegen diese energetisch tiefer als das 4s-Orbital. Zur Benennung der Zustände wird im Folgenden aufgrund der oktaedrischen Symmetrie des  $\text{Cr(III)}[\text{ddpd}]_2$ -Komplexes die  $O_h$ -Klassifikation der Gruppentheorie verwendet. Eine Einführung in die entsprechende Gruppentheorie findet sich im Buch „Anorganische Chemie“ von J. Huheey, E. Keiter und R. Keiter.<sup>[79]</sup> Der Grundzustand ist nicht entartet, hat eine Spinmultiplizität von vier und wird als  $^4\text{A}_{2g}$  bezeichnet. Optisch wird der Zustand  $^4\text{T}_{2g}$  angeregt, der für die niedrigste Absorptionsbande verantwortlich ist. Nach Anregung dieses Zustandes findet ein Intersystem-Crossing (ISC) in den  $^2\text{T}_{2g}$

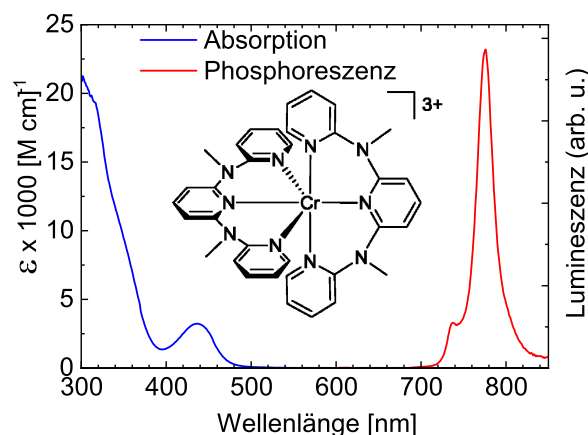


Abb. 4.1: Absorption (blau) und Phosphoreszenz (rot) des Chromkomplexes in einer Küvette mit einer Schichtdicke von 1 mm.

<sup>1</sup>Institut für anorg. Chemie und analytische Chemie an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

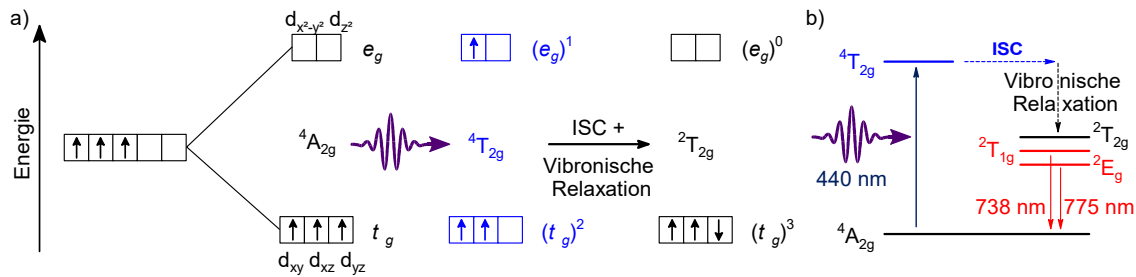


Abb. 4.2: a) Die Aufspaltung der 3d-Orbitale nach der Ligandenfeldtheorie für oktaedrische Ligandenkonfigurationen und die Anregung eines Elektrons mit folgendem ISC. b) Darstellung der beteiligten Zustände im Jablonski-Diagramm.

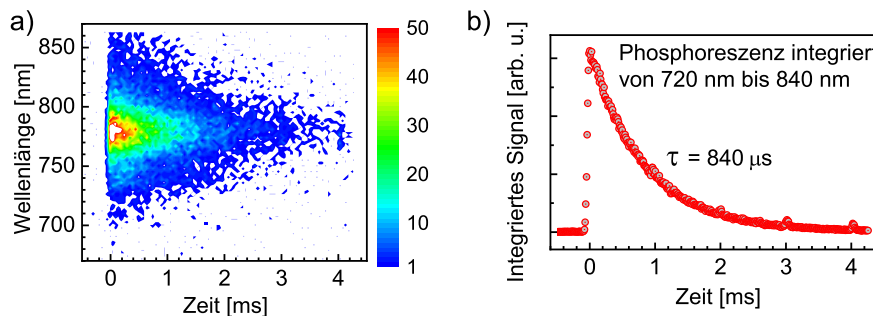


Abb. 4.3: a) Zeit- und wellenlängenaufgelöste Phosphoreszenz vom  $\text{Cr}(\text{ddpd})_2$  in Azetonitril. b) Integrierte Lumineszenz in Abhängigkeit von der Zeit.

statt und die Emission erfolgt aus den Zuständen  $^2T_{1g}$  und  $^2E_g$ , wobei  $^2E_g$  der energetisch niedrigste Zustand ist (siehe Abbildung 4.2 b)).

Der hier untersuchte Komplex  $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{PF}_6]_3$  (ddpd: *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dipyridin-2-ylpyridin-2,6-diamin) wurde in Azetonitril (ACN) gelöst und in eine Küvette mit einer Schichtdicke von 1 mm überführt. Die Konzentration der Probe betrug  $1.3 \cdot 10^{-3}$  M. Die Probe wurde von Sauerstoff befreit, indem Argon (gesättigt mit ACN) für ca. 10 Minuten durch die Probe geleitet wurde.

In der Abbildung 4.1 ist die große Energielücke zwischen der Absorption und der Emission gut zu erkennen. Die Phosphoreszenz besteht aus zwei schmalen Banden bei 738 nm ( $^2T_{1g}$ ) und 775 nm ( $^2E_g$ ). Der Abstand der Banden beträgt 80 meV, somit kann der nähere Zustand  $^2T_{1g}$  thermisch aus dem  $^2E_g$  populierte werden.<sup>[75]</sup>

## 4.2 Langlebige Photolumineszenz

Als erstes wurde die Emission mit einer Streak-Kamera (Schmierbildkamera) untersucht. Angeregt wurde die Probe mit der zweiten Harmonischen (388 nm) des Ti:Saphir-Lasers. In der Abbildung 4.3 ist die zeitaufgelöste Phosphoreszenz des Chromkomplexes zu sehen. Gut zu erkennen ist die lange Lebensdauer von 840  $\mu s$ . Wobei die Lebensdauern der beiden Phosphoreszenzbanden sich, wie erwartet, nicht unterscheiden, da diese thermisch gekoppelt sind. Die kleinen Spitzen im Signal sind auf Messartefakte zurückzuführen. Da der Laser eigentlich bei einer Wiederholrate von 1 kHz betrieben wird und die Pulse für die Messung von langen Lebensdauern zu schnell aufeinanderfolgen, wurde er auf 50 Hz mit

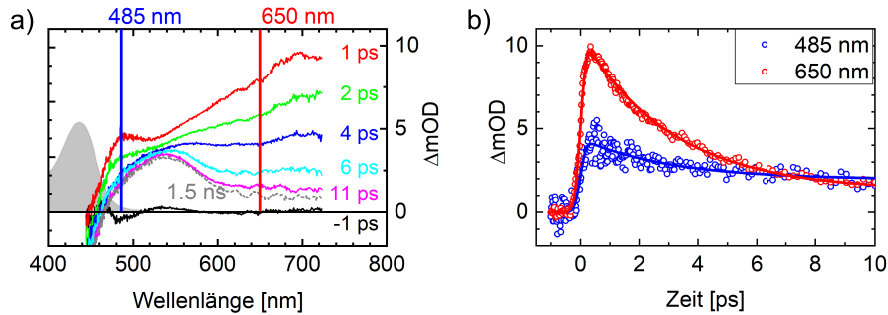


Abb. 4.4: a) Transiente Spektren bei verschiedenen Zeiten nach der Anregung des Komplexes  $\text{Cr}(\text{ddpd})_2$  in ACN. Als graue Fläche ist die stationäre Absorption der Probe dargestellt. b) Zeitverläufe des transienten Signals bei zwei ausgesuchten Wellenlängen.

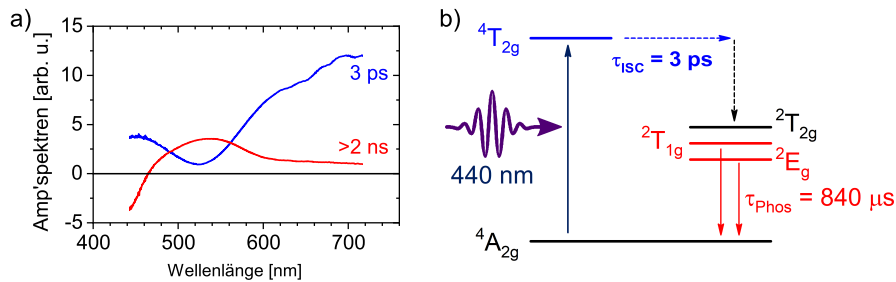


Abb. 4.5: a) Amplitudenspektren als Resultat der globalen Analyse mit den dazu gehörigen Lebensdauern. b) Jablonski-Diagramm der untersuchten Zustände.

Hilfe eines Choppers heruntergetaktet. Ein kleines Streusignal mit der Frequenz von 1 kHz bei der Fundamentalwellenlänge (775 nm) ist aber verblieben und äußert sich in diesen Spitzen. Aus dem Anstieg der Phosphoreszenz wäre es möglich abzuleiten, mit welcher Lebensdauer der emittierende Zustand bevölkert wird. Allerdings konnte der Anstieg mit dieser Technik nicht aufgelöst werden und ist offensichtlich schneller als die Zeitauflösung.

### 4.3 Ultraschnelles Intersystem Crossing

Für weitere Untersuchungen wurde auf die ultraschnelle Anrege-Abfrage-Spektroskopie zurückgegriffen. Die Anregung bei 440 nm wurde mit Hilfe eines nicht-kollinearen optisch-parametrischen Verstärkers (NOPA) durchgeführt. Die Abfrage erfolgte mit einem spektral breiten Weißlichtkontinuum (ca. 350-750 nm). Die Polarisation zwischen Anrege- und Abfragepuls war auf  $54.7^\circ$  (magischer Winkel) eingestellt. Der Durchmesser des Anregebündels betrug  $300 \text{ }\mu\text{m}$  und der des Abfragebündels  $100 \text{ }\mu\text{m}$ . Die nähere Beschreibung des Aufbaus findet sich in Kapitel 3.1.

In der Abbildung 4.4 a) sind die transienten Spektren bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten zwischen der Anregung und der Abfrage dargestellt. Gut zu erkennen sind die positiven Signaturen; die sich fast über das gesamte Spektrum erstrecken, lediglich unterhalb von 480 nm dominiert die negative Signatur des Grundzustandsbleichens.

Eine globale Anpassung mit zwei exponentiellen Funktionen gibt die Messwerte gut

wieder. Dies wird in den Zeitläufen des transienten Signals (Abbildung 4.4 b)) deutlich, da die Anpassung gut mit den Daten übereinstimmt. Die kurze Lebensdauer beträgt 3 ps, während sich für die längere hier nur die Aussage treffen lässt, dass sie wesentlich größer ist als das Zeitfenster der Anrege-Abfrage-Messung von 2 ns. Dies kann auch in den transienten Spektren (Abbildung 4.4 a)) bereits gesehen werden, denn nach 11 ps ändert sich weder das Spektrum noch die Signalhöhe. Die resultierenden Amplitudenspektren sind, mit den jeweiligen Lebensdauern gekennzeichnet, in der Abbildung 4.5 a) dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass die lange Lebensdauer die Signatur des Grundzustandsbleichens enthält. Dies bedeutet, dass es erst deutlich nach dem betrachteten Zeitfenster wieder zu einer Bevölkung des Grundzustandes kommt. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass der emittierende  $^2E_g$  Zustand bereits nach 10 ps erreicht wurde. Aus der Streak-Kamera-Messung ist bekannt, dass die Lebensdauer des  $^2E_g$  Zustandes 840  $\mu$ s beträgt. Bei langen Verzögerungszeiten befindet sich bei 530 nm ein Maximum des Signals, dieses kann als eine Absorption (ESA) des  $E_g$  Dublett-Zustandes interpretiert werden. Das Amplitudenspektrum der kurzlebigen Komponente entspricht im Bereich zwischen 450 und 600 nm dem Spiegelbild der langlebigen Komponente. Da die Amplitudenspektren Differenzspektren sind, kann hieraus geschlussfolgert werden, dass die Population des kurzlebigen Zustandes direkt in den langlebigen übergeht. Gut zu sehen ist, dass sich die Signale bei Wellenlängen größer als 600 nm deutlich unterscheiden und somit auch die jeweilige ESA. Das heißt, es wird eine starke Absorption, die schnell zerfällt und sich von dem  $^2E_g$ -Zuständen unterscheidet, beobachtet, somit müsste es sich hierbei um den  $T_{2g}$  Quartett-Zustand handeln. Da keine Fluoreszenz gemessen werden konnte, kann der Zustand nur via ISC entvölkert werden. Somit beträgt die Lebensdauer des angeregten  $^4T_{2g}$  Zustandes 3 ps (vgl. Abbildung 4.5 b)).

Joel N. Schrauben *et al.* haben den Komplex  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (acac - Acetylacetonat) untersucht.<sup>[80]</sup> Dieser Komplex hat ebenfalls einen Cr(III)-Atom als Zentrum, aber es kommen andere Liganden zum Einsatz. Da bei den Cr(III)-Komplexen die metallzentrierten(MC) Zustände für die Absorptions- und Emissionseigenschaften im sichtbaren Spektrum verantwortlich sind, sind diese Komplexe gut vergleichbar.  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  weist im Vergleich zu  $\text{Cr}(\text{ddpd})_2$  eine fast identische Emission und Absorption auf. Im Unterschied zu  $\text{Cr}(\text{ddpd})_2$  liegt bei  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  der  $^4T_{2g}$  Zustand energetisch tiefer und führt zu einer Absorptionsbande bei 560 nm. Bei transienten Messungen wurde eine schnelle Relaxation innerhalb von 1 ps in einen langlebigen  $^2E_g$  Zustand ohne eine Änderung des Spektrums beobachtet. Dies wurde als eine Schwingungsrelaxation interpretiert. Dabei gleicht das transiente Spektrum im beobachteten Bereich zwischen 450 und 600 nm dem transienten Spektrum des  $\text{Cr}(\text{ddpd})_2$  bei Zeiten, die größer als 6 ps sind. Das ISC konnte dort nicht beobachtet werden, da es schneller als die Zeitauflösung von 100 fs ist. Dies kann nach der Energielückenregel nachvollzogen werden, da der  $^4T_{2g}$  Zustand niedriger als bei  $\text{Cr}(\text{ddpd})_2$  ist, läuft der Prozess deutlich schneller ab. Die Ergebnisse von Joel N. Schrauben *et al.* fügen sich damit in die Interpretation der hier präsentierten Messungen gut ein.

Der untersuchte Komplex  $\text{Cr}(\text{ddpd})_2$  ist aufgrund seiner hohen Quantenausbeute von 12% ein interessanter Kandidat für einen Lichtwandler vom UV ins NIR. Dieser könnte z.B. in der in-vivo Bildgebung zum Einsatz kommen, da biologische Strukturen in diesem Wellenlängenbereich schlecht absorbieren und so bei Organismen ein Blick in tiefere Schichten ermöglicht wird, oder in der Telekommunikation mit Glasfasern bzw. der

Fernaufklärung.<sup>[81]</sup> Die im Vergleich zu anderen Chromkomplexen hohe Quantenausbeute konnte erreicht werden, weil der  $^4T_{2g}$  Zustand energetisch höher gelegen ist und so das thermisch induzierte ISC vom langlebigen  $^2E_g$  zurück zum  $^4T_{2g}$  verhindert wird. Das ISC und somit die Lebensdauer des  $^4T_{2g}$ -Zustandes beträgt 3 ps. Diese Lebensdauer ist aber zu kurz, um sinnvoll Energie für diffusionslimitierte chemische Reaktionen zur Verfügung stellen zu können. Außerdem ist für solche Anwendungen problematisch, dass nur metallzentrierte Zustände angeregt werden. Für einen effektiven Energie- oder Elektronentransfer wären Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer Zustände besser geeignet.

Eine mögliche Anwendung kann der untersuchte Chromkomplex in der Photochemie finden. Einige Prozesse in der Chemie benötigen Singulett-Sauerstoff. Dieser wird benutzt, um z.B. bei der Synthese organischer Moleküle Sauerstoff in die Verbindung einzubauen. Sven Otto *et al.* haben gezeigt, dass der Komplex  $\text{Cr}(\text{ddpd})_2$  durch einen Energie- und Spintransfer photokatalytisch solchen Singulett-Sauerstoff erzeugen kann.<sup>[78]</sup> Die Erzeugung von „solar fuels“ benötigt aber langlebige MLCT-Zustände. Hierfür werden andere Liganden benötigt als der ddpd-Ligand. Die Liganden müssten MLCT-Zustände ermöglichen und gleichzeitig die niedrig gelegenen MC-Zustände destabilisieren. Eine mögliche Strategie zur energetischen Anhebung von MC-Zuständen wird bei den Eisenkomplexen im nächsten Kapitel diskutiert.





# 5 Eisenkomplexe

Eisen ist mit 6% nach Sauerstoff (46%), Silizium (28%) und Aluminium (8%) das viert-häufigste Element in der Erdkruste.<sup>[82]</sup> Dementsprechend wäre Eisen eine gute Basis für ein nachhaltiges und kostengünstiges photokatalytisches System. Ein großer Vorteil von Eisenkomplexen ist das Absorptionsvermögen. Hierbei wird nicht nur der UV-Anteil, sondern auch ein Großteil des sichtbaren Lichtes absorbiert.<sup>[83–85]</sup> Ein Nachteil von Eisen(II)-Komplexen ist der energetisch tief liegende metallzentrierte (MC) Zustand.<sup>[86,87]</sup> Daher erfolgt nach der Anregung des wichtigen Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (MLCT) Zustandes eine schnelle Relaxation in den MC-Zustand und von hier aus in den Grundzustand. Dies ist ungünstig für homogene katalytische Prozesse, da für einen Elektronentransfer auf den Katalysator Zeit für Diffusionsprozesse benötigt wird. Der MLCT-Zustand spielt beim intermolekularen Elektronentransfer eine sehr wichtige Rolle, weil sich bei diesem Zustand das angeregte Elektron auf dem Liganden befindet. Somit kann es zu einer Überlappung mit dem Orbital (das das Elektron aufnimmt) des Akzeptors kommen, was eine Voraussetzung für einen Elektronentransfer ist. Die Fragestellung in diesem Kapitel lautet: Ist es möglich die Lebensdauer des MLCT-Zustandes zu erhöhen? Im Rahmen dieser Arbeit wurden ultraschnelle transiente Absorptionsexperimente an einer Serie von Eisen(II)-Komplexen durchgeführt, bei denen die Zahl von *N*-Heterocyclischen Carben(NHC)-Gruppen<sup>[88]</sup> systematisch variiert wurde, um deren Effekt auf die Lebensdauer des <sup>3</sup>MLCT-Zustandes zu charakterisieren. In der Publikation 18 sind die von uns durchgeführten, spektroskopischen Untersuchungen veröffentlicht und werden im Folgenden dargestellt.

## 5.1 Rolle der *N*-Heterocyclischen Carben-Gruppen bei Eisenkomplexen

Ein Ansatz zur Beeinflussung der Lebensdauer des MLCT-Zustandes ist, den MC-Zustand zu destabilisieren,<sup>[86,88]</sup> d.h. der MC-Zustand soll energetisch angehoben bzw. es soll eine energetische Barriere zwischen MLCT- und MC-Zustand aufgebaut werden. Bei Rutheniumkomplexen wurde gezeigt,<sup>[89–92]</sup> dass dies möglich ist, indem NHC-Gruppen hinzugefügt werden. In der Abbildung 5.1, die die hier betrachteten Komplexe zeigt, sind die NHC-Gruppen mit einem blauen Punkt markiert. Eine NHC-Gruppe besitzt ein

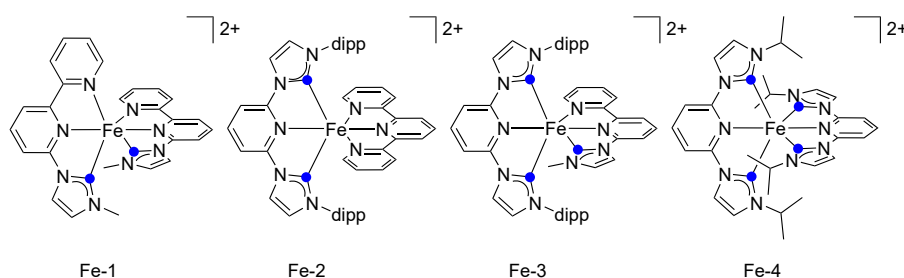


Abb. 5.1: Die Strukturformeln der untersuchten Fe(II)-Komplexe. Mit blauen Punkten sind die Donorpositionen der NHC-Gruppen markiert.

Sigma-Elektronenpaar, das mit den Elektronen am Eisenkern interagieren und so den MC-Zustand energetisch verschieben kann.

Die Gruppe um Matthias Bauer<sup>1</sup> hat die hier untersuchten Fe(II)-Komplexe (siehe Abbildung 5.1) synthetisiert. Es wurden zwei Komplexe mit jeweils zwei NHC (**Fe-1** und **Fe-2**) und je ein Komplex mit drei (**Fe-3**) bzw. vier NHC-Gruppen (**Fe-4**) hergestellt.

Die untersuchten Komplexe zeigen keine Fluoreszenz, da der niedrigste angeregte Zustand ein Triplett-Zustand (MC-Zustand) ist. Somit ist die direkte Relaxation durch Abgabe eines Photons in den Singulett-Grundzustand spinverboten. Dies ließe vermuten, dass die Lebensdauer des <sup>3</sup>MC-Zustandes lang ist. Da die Potentialkurven des S<sub>0</sub>- und <sup>3</sup>MC-Zustandes jedoch einen Kreuzungspunkt mit einer niedrigen energetischen Barriere besitzen, erfolgt die nichtstrahlende Relaxation sehr schnell und es resultiert eine ebenfalls relativ kurze Lebensdauer des <sup>3</sup>MC-Zustandes.<sup>[18,93]</sup> Um die Lebensdauern der beteiligten Zustände zu ermitteln, wurden transiente Absorptionsexperimente als geeignete Messmethode gewählt.

### 5.1.1 Abhängigkeit der MLCT-Lebensdauer von der Anzahl der NHC-Gruppen

Die Präparation der Proben erfolgt unter normaler Umgebung. Die Eisenkomplexe wurden in Azetonitril (ACN) gelöst. Vor der Messung wurde die Probe in eine Küvette mit einer Schichtdicke von 1 mm gefüllt und mit Hilfe von Argon vom Sauerstoff befreit. Dafür wurde für ca. 2 Minuten reines Argon durch die Lösung in der Küvette geleitet, die Küvette im Anschluss fest mit einem Gummistopfen verschlossen und mit Parafilm abgedichtet. Dabei wurde versucht eine optische Dichte (OD) bei der Anregungswellenlänge zwischen 0.3 und 0.6 zu erreichen, um für die Messung ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Die folgenden Konzentrationen wurden dabei gewählt: [**Fe-1**]  $\approx 8.6 \cdot 10^{-4}$  M, [**Fe-2**]  $\approx 5.8 \cdot 10^{-4}$  M, [**Fe-3**]  $\approx 9.9 \cdot 10^{-4}$  M und [**Fe-4**]  $\approx 3.4 \cdot 10^{-4}$  M.

Bei den Anrege-Abfrage-Messungen wurden die Komplexe **Fe-1**, **Fe-2** und **Fe-3** bei 550 nm angeregt und **Fe-4** bei 388 nm, da der letztere bei 550 nm keine Absorption zeigt (siehe Abbildung 5.2). Dabei wird der optisch aktive <sup>1</sup>MLCT-Zustand bevölkert.<sup>[18]</sup> Zur Abfrage wurde ein spektral breites Weißlichtkontinuum (ca. 350-750 nm), welches in einem Ca<sub>2</sub>F-Kristall erzeugt wurde, benutzt. Zwischen der Anregung und Abfrage wurde die Polarisation auf 54.7° (magischer Winkel) eingestellt. Die Pulse wurden nicht zusätzlich komprimiert, so ergab sich eine Zeitauflösung von ca. 100 fs. Am Probenort betrug der Durchmesser der Anregung ca. 300  $\mu$ m und der der Abfrage ca. 100  $\mu$ m. Im Kapitel 3.1 ist der Aufbau näher beschrieben.

Die Abbildungen 5.3 a) und 5.4 a) zeigen die gemessenen transienten Spektren, d.h. die

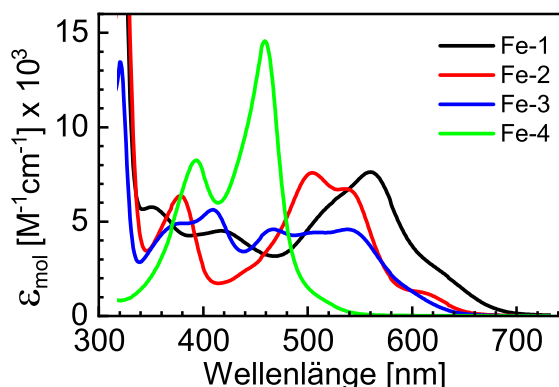


Abb. 5.2: Absorption der untersuchten Komplexe in ACN in Küvetten mit einer Schichtdicke von 1 mm.

<sup>1</sup>Lehrstuhl für anorganische Chemie nachhaltiger Prozesse an der Universität Paderborn

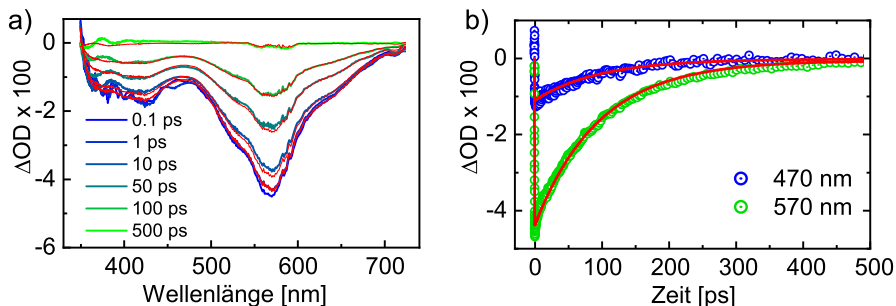


Abb. 5.3: a) Transiente Absorptionsspektren des **Fe-1** bei verschiedenen Verzögerungszeiten. In rot ist die dazugehörigen Anpassungen aus der globalen Analyse dargestellt. b) Zeitverläufe für zwei Wellenlängen.

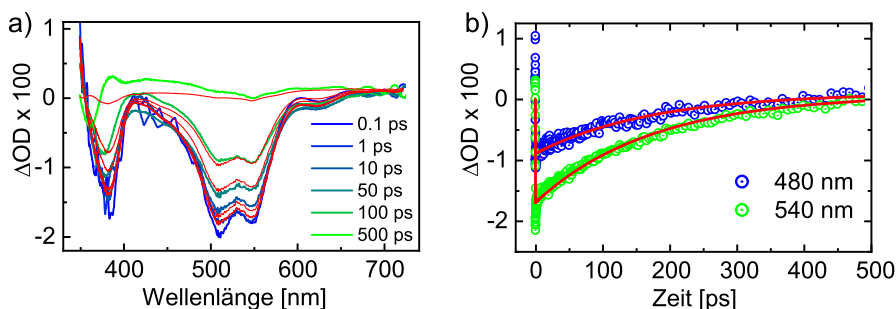


Abb. 5.4: a) Transiente Absorptionsspektren des **Fe-2** bei verschiedenen Verzögerungszeiten. In rot ist die dazugehörigen Anpassungen aus der globalen Analyse dargestellt. b) Zeitverläufe für zwei Wellenlängen.

Änderung der Absorption bei verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen Anregung und Abfrage der Komplexe **Fe-1** und **Fe-2**. Auffallend ist, dass die Spektren im gesamten Messbereich negativ sind. In 5.3 b) und 5.4 b) ist der zeitliche Verlauf des Signals bei zwei Wellenlängen und die dazugehörige Anpassung zu sehen. Die Anpassung entstammt einer globalen Analyse (siehe Kapitel 3.3) und wurde mit einer exponentiellen Funktion ausgeführt. Die dazugehörigen Amplitudenspektren sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

Die spektrale Form der Amplitudenspektren gleicht dem stationären Absorptionsspektrum (siehe Abbildung 5.2 und 5.5). Für den Komplex **Fe-1** und **Fe-2** mit jeweils zwei NHC-Gruppen ergibt die globale Analyse eine Lebensdauer von 96 ps bzw. 173 ps. Aus theoretischen Berechnungen von Peter Zimmer *et al.*<sup>[18]</sup> ist bekannt, dass bei einer Anregung mit 550 nm ein  $^1\text{MLCT}$ -Zustand bevölkert wird, der tiefste elektronisch angeregte Zustand aber ein  $^3\text{MC}$ -Zustand ist. D.h., zu erwarten wäre eigentlich ein multi-exponentieller Zerfall mit einer Lebensdauer für den  $^1\text{MLCT}$ -, den  $^3\text{MLCT}$ - und den  $^3\text{MC}$ -Zustand. Um zu klären, welcher Zustand beobachtet wurde, muss man die Amplitudenspektren betrachten. Diese sind im gesamten Bereich negativ. Das heißt, dass das Ausbleichen des Grundzustandes dominiert. Da das transiente Spektrum sehr gut mit dem stationären Absorptionsspektrum übereinstimmt, kann festgestellt werden, dass keine Absorptionsübergänge aus den angeregten MLCT/MC-Zuständen beobachtet werden konnten. Zugleich bedeutet es, dass der Grundzustand mit der Lebensdauer von 96 ps bzw. 173 ps repopuliert wird. Da der energetisch tiefste elektronische Zustand ein  $^3\text{MC}$ -

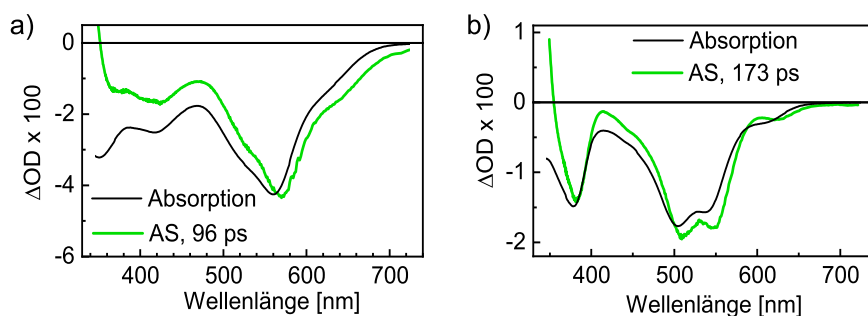


Abb. 5.5: Amplitudenspektren (AS, grün) aus der globalen Analyse für die Komplexe **Fe-1** (links) und **Fe-2** (rechts) und die stationären Absorptionsspektren (schwarz) mit umgekehrtem Vorzeichen und auf die Amplitudenspektren normiert.

Zustand ist, erfolgt die Wiederbevölkerung aus diesem. Somit ist es die Lebensdauer des  $^3\text{MC}$ -Zustandes, die gemessen wurde.

Dies bedeutet für die Komplexe **Fe-1** und **Fe-2**, dass die Lebensdauern des angeregten  $^1\text{MLCT}$ - und des  $^3\text{MLCT}$ -Zustandes sehr kurzlebig ( $<100$  fs) sind und mit der vorhandenen Zeitaufösung nicht gemessen werden konnten.

Der Komplex **Fe-3** (Abbildung 5.6 a)) zeigt wie schon die Komplexe **Fe-1** bzw. **Fe-2** negative Signale, die dem Absorptionsspektrum gleichen. Aber im Unterschied dazu sind jetzt auch positive Signaturen um 650 nm zu sehen, die schnell zerfallen.

Um die Spektren korrekt wiederzugeben, sind zwei exponentielle Zerfälle in der globalen Analyse nötig. Die resultierenden Amplitudenspektren sind in der Abbildung 5.7 a) zu sehen.

Das Spektrum mit der kurzen Lebensdauer von 3.6 ps enthält neben den negativen Signaturen auch positive, während die Komponente mit 32 ps über das gesamte Spektrum negativ ist. Für Eisen(II)-Komplexe wurden unterschiedliche Lebensdauern für den  $^1\text{MLCT}$ -Zustand berichtet, die kürzesten sind unter 20 fs<sup>[94]</sup> und die längste 145 fs<sup>[87]</sup>. Die hier gemessenen Zeiten sind deutlich länger und können der Entvölkerung des  $^1\text{MLCT}$ -Zustandes nicht zugeordnet werden, sondern man muss davon ausgehen, dass die Lebensdauer des  $^1\text{MLCT}$ -Zustandes kürzer ist als die experimentelle Zeitaufösung.

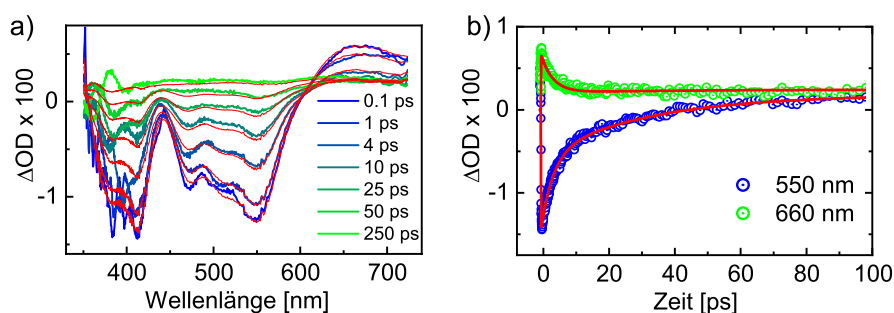


Abb. 5.6: a) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-3** bei verschiedenen Verzögerungszeiten. In rot sind die dazugehörigen, angepassten Spektren aus der globalen Analyse dargestellt. b) Zeitverläufe für zwei Wellenlängen.

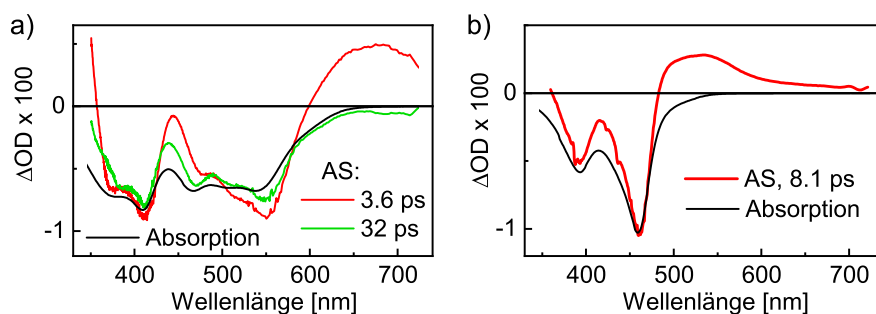


Abb. 5.7: Amplitudenspektren (AS, farbig) aus der globalen Analyse für die Komplexe **Fe-3** (links) und **Fe-4** (rechts) und die stationären Absorptionsspektren (schwarz) mit umgekehrtem Vorzeichen und auf die Amplitudenspektren normiert.

Dies bedeutet, dass der angeregte  $^1\text{MLCT}$ -Zustand ein schnelles Intersystem-Crossing (ISC) in den  $^3\text{MLCT}$  durchläuft und dieser mit einer Lebensdauer von 3.6 ps in den  $^3\text{MC}$ -Zustand zerfällt. Der  $^3\text{MC}$ -Zustand wird wiederum mit einer Lebensdauer von 32 ps in den Grundzustand entvölkert.

Der Komplex **Fe-4** besitzt an jedem der Liganden zwei und somit insgesamt vier NHC-Gruppen. Die transienten Spektren (Abbildung 5.8 a)) enthalten wie schon bei **Fe-3** negative und positive Signale, aber im Gegensatz zu **Fe-3** kann das Spektrum in der globalen Analyse mit nur einer exponentiellen Komponente mit einer Lebensdauer von 8.1 ps angepasst werden (Abbildung 5.7 b)).

Das bedeutet, dass die Lebensdauer des  $^3\text{MLCT}$ -Zustandes 8.1 ps beträgt und der MC-Zustand nicht beobachtet werden kann, weil die Lebensdauer deutlich kürzer ist als 8.1 ps. Somit kann sich keine Population auf dem MC-Zustand aufbauen, die gemessen werden kann.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Lebensdauer des MLCT-Zustandes von der Anzahl der NHC-Gruppen abhängt. Während bei zwei NHC-Gruppen die Lebensdauer kleiner als 100 fs ist und deswegen nicht beobachtet werden konnte, steigt sie auf über 8 ps bei vier NHC-Gruppen. Außerdem ist einer Verringerung der Lebensdauer des untersten MC-

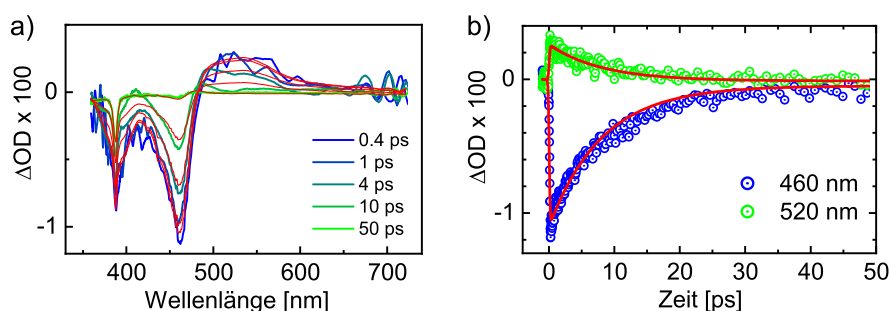


Abb. 5.8: a) Transiente Spektren des Komplexes **Fe-4** bei verschiedenen Verzögerungszeiten. In rot sind die dazugehörigen, angepassten Spektren aus der globalen Analyse dargestellt. b) Zeitverläufe für zwei Wellenlängen.

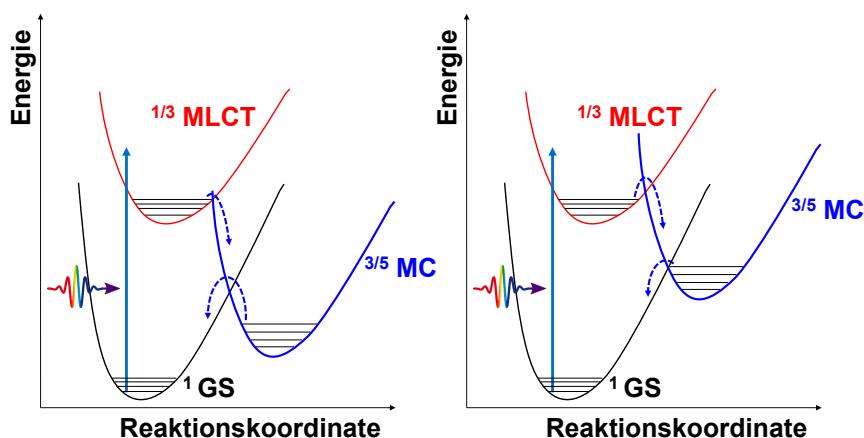


Abb. 5.9: Schematische Darstellung der Potentialkurven der beteiligten Zustände.

Zustandes von über 100 ps (zwei NHC-Gruppen) auf unter 8 ps (vier NHC-Gruppen) zu beobachten. Beide Effekte scheinen gekoppelt zu sein. Die Ursache lässt sich mit Hilfe der Skizze 5.9 verdeutlichen. Bei einer kleinen Anzahl der NHC-Gruppen (links) ist die Barriere zwischen dem MLCT- und dem MC-Zustand klein und zwischen dem MC- und dem Grundzustand groß. Die Barriere ist dabei der Energieunterschied zwischen dem Minimum der jeweiligen Potentialkurven und dem Kreuzungspunkt zwischen den beiden beteiligten Potentialen. Mit zunehmender Anzahl der NHC-Gruppen verschiebt sich die Potentialkurve des MC-Zustandes zu größeren Energien und dies bewirkt, dass sich die Barriere zwischen dem MLCT- und dem MC-Zustand vergrößert und sich zur gleichen Zeit die Barriere zwischen dem MC- und dem Grundzustand verringert.

Eisen(II)-Komplexe lassen sich aufgrund des guten Absorptionsvermögens im sichtbaren Licht (siehe Abbildung 5.2) als Photosensibilisatoren verwenden. Allerdings sind die maximal erreichten 8 ps Lebensdauer des MLCT-Zustandes zu kurz für einen diffusionsgetriebenen Prozess, wie er in der homogenen Katalyse vorkommt. Denn für einen Stoß zwischen den Reaktionspartnern werden normalerweise Diffusionszeiten im Nanosekundenbereich benötigt. Die Integration von NHC-Gruppen scheint ein guter Ansatz zu sein, um die Lebensdauer von MLCT-Zuständen zu erhöhen. Pavel Chábera und Kasper S. Kjaer *et al.* haben einen Komplex mit insgesamt sechs NHC-Gruppen untersucht:  $[\text{Fe}(\text{II})(3,3'\text{-dimethyl-1,1'-bis(p-tolyl)-4,4'-bis(1,2,3-triazol-5-ylidene)}_3)(\text{PF}_6)_2]$ .<sup>[95]</sup> So konnte die MLCT-Lebensdauer auf 528 ps gesteigert werden. Allerdings sind in der Anwendung oft heterogene Systeme im Vorteil und die homogenen Systeme dienen nur als Zwischenschritt in der Entwicklung. Das heißt, würde man die Eisenkomplexe auf einer Oberfläche z.B. einem Halbleiter aufbringen und immobilisieren, ist davon auszugehen, dass die Elektronentransferdynamik sich drastisch beschleunigt.<sup>[96,97]</sup> Da die Diffusionszeit entfällt und die Elektronen direkt in die Oberfläche injiziert und für die Katalyse zur Verfügung gestellt werden, sind in einem solchen Fall MLCT-Lebensdauern im Pikosekundenbereich wahrscheinlich ausreichend für die Anwendung. Allerdings würde dabei der niedrig liegende MC-Zustand weiterhin als konkurrierender Zerfallskanal auftreten, was zur einer Absenkung der Quantenausbeute führen würde.

# 6 Kupferkomplexe

Kupfer kommt in der Erdkruste gediegen vor und ist deshalb eines der ersten Metalle, die die Menschheit verarbeitet hat. Kupfer ist ein günstiges Material, da Kupfererze weit verbreitet sind und oft einen hohen Kupferanteil besitzen. Andre Edel *et al.* haben schon 1984 gezeigt, dass Kupfer(I)-Komplexe im Zusammenspiel mit einem Platinkatalysator Wasser reduzieren können.<sup>[98]</sup> Trotzdem sind Komplexe auf Kupferbasis in der Photokatalyse kaum verbreitet und schlecht untersucht. Dabei können Kupfer(I)-Komplexe eine lange Lumineszenzlebensdauer<sup>[39]</sup>, eine hohe Quantenausbeute<sup>[99]</sup> und eine Absorption im Sichtbaren<sup>[100]</sup> haben. Diese Eigenschaften machen Kupferkomplexe zu potentiellen Photosensibilisatoren. In dieser Arbeit werden einige neue, heteroleptische Kupferkomplexe vorgestellt und ihre Rolle in einem photokatalytischen Modellsystem zur Wasserreduktion untersucht.

Dazu werden zuerst die stationäre Absorption, die Lumineszenz und die Lumineszenzlebensdauer untersucht. Danach wird ein katalytisches Modellsystem vorgestellt und geprüft, ob es einen Zusammenhang zwischen der Lebensdauer und der Umsatzzahl (TON - englisch turnover number) existiert. Im letzten Abschnitt des Kapitels wird die Effizienz des Modellsystems untersucht, indem der ausschlaggebende Elektronentransfer zwischen dem Photosensibilisator und dem Katalysator mit Hilfe von transientser Absorptionsspektroskopie charakterisiert wird. Detaillierte Ausführungen zu den folgenden Ergebnissen finden sich in den entsprechenden Publikationen 13, 44 und 101.

## 6.1 Stationäre Absorption und Lumineszenz

Die hier betrachteten Kupferkomplexe sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Sie bestehen aus einem Cu(I)-Atom als Zentrum des Komplexes und zwei unterschiedlichen Liganden. Der  $\tilde{N}N$ -Ligand ist in der Grundstruktur bei allen Komplexen gleich, lediglich die Substituenten an den Positionen 2 und 9 unterscheiden sich. Der  $\tilde{N}N$ -Ligand trägt den Namen 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (kurz Bathophenanthrolin) und ist mit den Substituenten Methyl, Butyl oder Isobutyl an den Positionen zwei und neun versehen. Es wurden drei unterschiedliche  $\tilde{P}P$ -Liganden eingesetzt: (A) Bis[(2-diphenylphosphino)phenyl] (kurz DPEphos), (B) 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthen (kurz Xantphos) und (C) 4,6-Bis(2,8-dimethylphenoxaphosphinin-10-yl)-2,8-dimethylphenoxathiin.<sup>[13,44]</sup> Die Komplexe wurden in der Arbeitsgruppe von Matthias Beller<sup>1</sup> entwickelt.

Für die spektroskopischen Messungen wurde die Konzentration der Proben so gewählt, dass die optische Dichte (OD) bei der Anregungswellenlänge von 390 nm bei ca. 0.1 liegt. Die niedrige OD wurde gewählt, um bei der Photolumineszenzmessung die Wahrscheinlichkeit einer Reabsorption des emittierten Photons in der Probe gering zu halten. Weiterhin soll verhindert werden, dass sich zwei angeregte Komplexe, die sich im Triplett-Zustand befinden, treffen und es so zu einem Triplett-Triplett-Transfer kommt. Da die untersuchten Komplexe einen Triplett-Zustand als niedrigsten angeregten Zustand haben, kann dieser vom Sauerstoff gelöscht werden. Um dies zu verhindern, wird Sauerstoff aus der Probe verdrängt, indem (mit Lösungsmittel gesättigtes) Argon durch die Proben geleitet wird. Tetrahydrofuran wird als Lösungsmittel eingesetzt und die Unter-

<sup>1</sup>Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

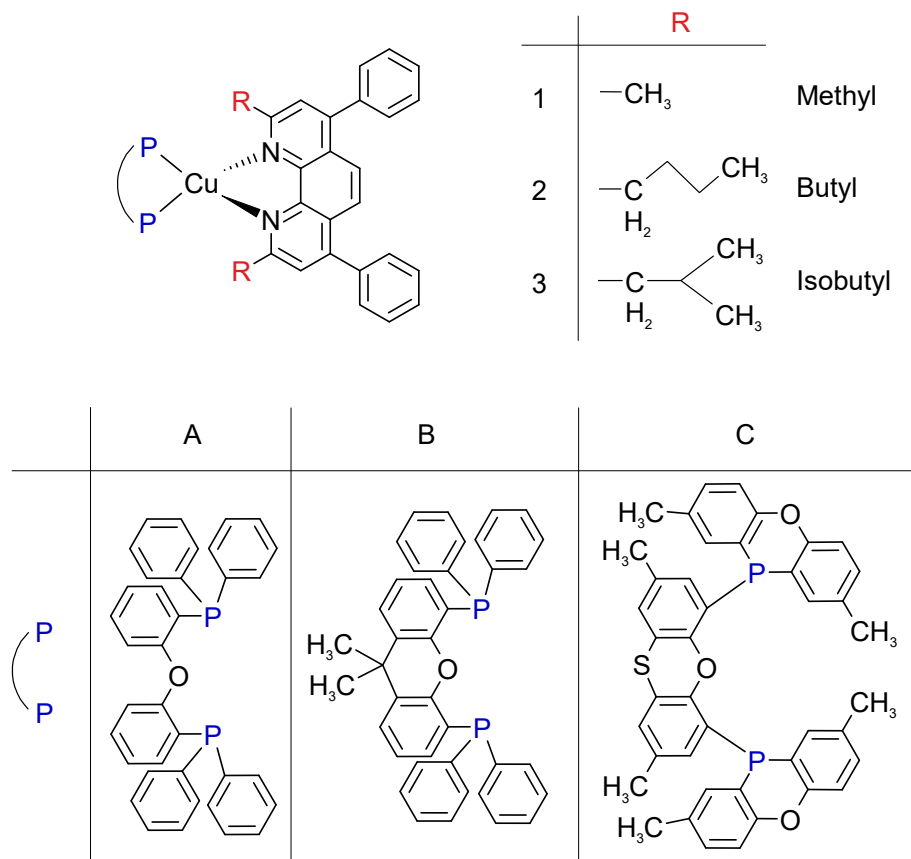


Abb. 6.1: Die Strukturformeln der untersuchten Kupferkomplexe.

suchung der Komplexe erfolgt in 1 cm dicken Küvetten. Die Lebensdauern werden mit der Streak-Kamera gemessen.

Die Absorption der Komplexe besitzt drei Maxima: unterhalb von 220 nm, bei 280 nm und bei 390 nm. Interessant ist, dass die Bande bei 390 nm bei allen Komplexen sowohl in der Position als auch in der Absorptionsstärke von  $\text{ca. } \epsilon_{390 \text{ nm}} = 5000 \text{ (M}\cdot\text{cm)}^{-1}$  gleich ist. Dies bedeutet, dass bei allen Komplexen der HOMO-LUMO-Übergang identisch ist. Wie in der Abbildung 6.2 zu sehen ist, können die Komplexe bis ca. 450 nm Licht absorbieren. Somit ist die Übereinstimmung mit dem Sonnenspektrum gering und effektiv können nur die UV-Anteile genutzt werden. Ying Zhang *et al.* konnten zeigen, dass durch Modifikationen an den Liganden der Bereich der Absorption auf bis zu 600 nm ausgedehnt werden kann.<sup>[102]</sup> Die Lumineszenz ist in der Form und Breite bei allen Komplexen gleich, aber die Position des Maximums variiert (siehe Abbildung 6.2). Der flexibelste Komplex **CuA1** besitzt mit 575 nm die am meisten ins Rote verschobene Lumineszenz. Bei den **CuB-** und **CuC-**Komplexen variiert das Maximum mit den Substituenten. Die Methylgruppen führen mit 571 nm (**CuB1**) bzw. 545 nm (**CuC1**) zu den am weitesten ins Rote verschobenen und die Isobutylgruppen mit 545 nm (**CuB3**) bzw. 522 nm (**CuC3**) zu den am weitesten ins Blaue verschobenen Lumineszenzen. Dies kann mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie nachvollzogen werden. Bei Cu(I)-Komplexen im Grundzustand ist die d-Schale des Zentralatoms voll besetzt und die Liganden ordnen sich tetraedrisch an (hierbei betrachtet man das Kupferatom und die daran koordinierenden Atome: zwei Stickstoffatome vom NN-Liganden und zwei Phosphoratome vom PP-Liganden). Bei der Absorption eines Photons wird ein MLCT-Zustand angeregt, d.h.,



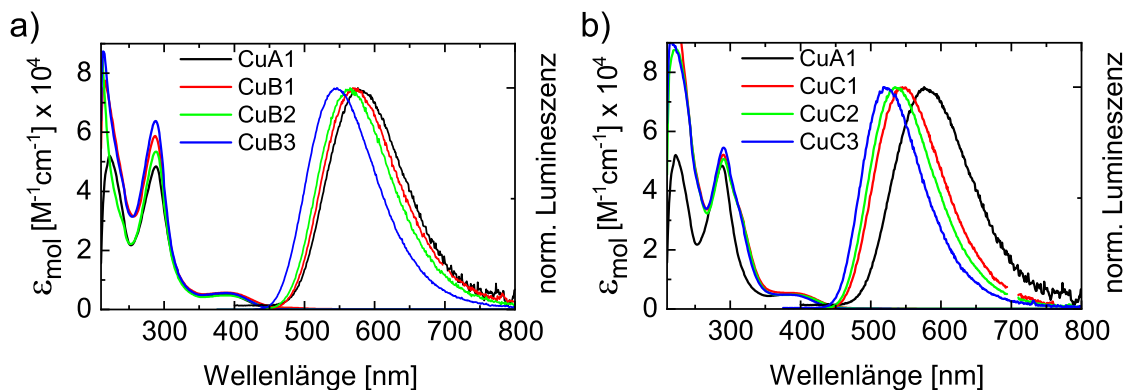


Abb. 6.2: Die Absorption und Lumineszenz der untersuchten Kupferkomplexe in Tetrahydrofuran.

ein Elektron aus der voll besetzten 3d-Schale wird auf einen Liganden transferiert.<sup>[103]</sup> Der Mangel eines Elektrons in der d-Schale führt zu einer Verzerrung der tetraedrischen Anordnung. Dies wird als Jahn-Teller-Effekt bezeichnet. Dabei führen die Liganden eine Kippbewegung durch, die zu einer Absenkung der potentiellen Energie führt. Hierdurch resultiert eine Rotverschiebung der Lumineszenz bei flexiblen Komplexen. Theoretische Berechnungen für den **CuB1**-Komplex zeigen, dass der 0-0 Übergang (vibronische Prozesse blieben unberücksichtigt) bei 511 nm liegt.<sup>[101]</sup> Dies kann so interpretiert werden, dass die Komplexe ohne Jahn-Teller-Effekt bei ca. 511 nm emittieren würden. Gemäß Abbildung 6.2 wird der Komplex **CuC3** somit nur sehr wenig verformt, während der Komplex **CuA1** einer starken Verformung unterliegt. Dies lässt sich wiederum darauf zurückführen, dass die größeren und sterisch anspruchsvollen Isobutylgruppen die Kippbewegung verhindern, während die deutlich kleineren Methylgruppen sie zulassen.

In Tabelle 6.1 sind die Lumineszenzlebensdauern der verschiedenen Kupferkomplexe in sauerstofffreiem Tetrahydrofuran angegeben.<sup>[44]</sup> Mit der Komplexität der Substituenten verringert sich der Jahn-Teller-Effekt. Wie oben bereits geschrieben wird so die Absenkung der Energie des angeregten Zustandes verhindert. Ein höherer Energieunterschied führt dazu, dass nichtstrahlende Übergänge unwahrscheinlicher werden und die Lebensdauer sich dadurch erhöht.<sup>[104]</sup> Da bei diffusionsgetriebenen katalytischen Prozessen die Diffusionszeiten (siehe Gleichung 6.2 in Kapitel 6.3.1) im Nanosekundenbereich liegen, sind die Lebensdauern von mehreren Mikrosekunden (siehe Tabelle 6.1) ausreichend, um eine Wechselwirkung zwischen den Reaktionspartnern zu erlauben.

Anzumerken ist, dass der **CuA1** Komplex relativ schnell während der Bestrahlung degenerierte, was an den Änderungen des Emissions- und Absorptionsspektrums erkennbar war. Dies ist wahrscheinlich auf die geringe Steifigkeit des PP-Liganden zurückzuführen. Zu vermuten ist, dass es wegen des Jahn-Teller-Effekts zu einer Dehnung der Bindungen

	Lebensdauer $\tau$
CuA1	9.1 $\mu\text{s}$
CuB1	6.4 $\mu\text{s}$
CuB2	15.8 $\mu\text{s}$
CuB3	54.4 $\mu\text{s}$
CuC1	16.7 $\mu\text{s}$
CuC2	41.1 $\mu\text{s}$
CuC3	50.0 $\mu\text{s}$

Tab. 6.1: Die Lumineszenzlebensdauer der Kupferkomplexe, gemessen in Tetrahydrofuran ohne Sauerstoff. Die optische Dichte der Proben liegt bei ca. 0.1.

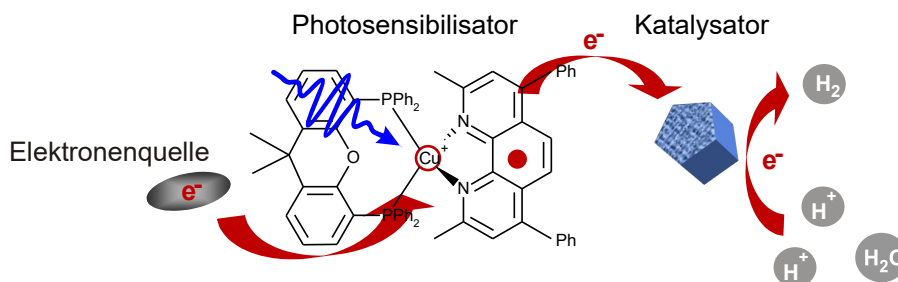


Abb. 6.3: Schematische Darstellung des katalytischen Systems bestehend aus TEA als Elektronenquelle, CuPS als Photosensibilisator und FeKat als Katalysator.

zwischen den Cu- und P-Atomen kommt und diese dann leichter aufbrechen. Deswegen wird im Weiteren auf diesen Komplex nicht mehr eingegangen.

## 6.2 Katalytisches System

In diesem Kapitel soll auf das photokatalytische System eingegangen werden. In Abbildung 6.3 ist dieses System skizziert. Wie zuvor bereits erwähnt, stellen die Kupferkomplexe für die Reaktion die nötige Energie zur Verfügung, indem sie Photonen absorbieren. Um Wasser zu Wasserstoff zu reduzieren, wird der Eisenkomplex  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  als Katalysator verwendet. Das untersuchte System stellt ein Modellsystem dar, mit dem die Wasserstoffherstellung untersucht werden soll. Somit wird die Oxidation des Wassers bzw. die Sauerstoffherstellung ausgeklammert. Deswegen wird für die Wasserstoffherstellung eine Elektronenquelle benötigt. Diese Rolle übernimmt das Opferreagenz Triethylamin. Da die untersuchten Kupferkomplexe nicht wasserlöslich sind, wird Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet. In Optimierungsversuchen wurde ein Volumenverhältnis von Tetrahydrofuran/Triethylamin/Wasser von 4:1:1 und Konzentrationen für den Katalysator und den PS von  $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  bzw.  $c = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  als Optimum bestimmt.<sup>[13,105]</sup> Eisencarbonyl, wie der Katalysator, degenerieren bei Kontakt mit Sauerstoff. Deswegen wird zur sauerstofffreien Probenpräparation die Schlenk-Technik (siehe Kapitel 3.4) eingesetzt. Hierfür wird Lösungsmittel verwendet, das zuvor ca. 10 Minuten mit Argon gespült wurde, um Sauerstoff aus dem Lösungsmittel zu verdrängen. Die fertigen Proben werden in Küvetten gefüllt, unter Argonatmosphäre verschlossen und zeitnah vermessen.

Abbildung 6.4 zeigt, wie sich die katalytische Umsatzzahl (TON, engl. turnover number) der Kupferkomplexe mit der Lumineszenzlebensdauer erhöht.<sup>[44]</sup> Die TON kann als Effizienzkennziffer verstanden werden, denn sie gibt an, wie viele Wasserstoffatome pro Kupferkomplex umgesetzt werden. Dabei wird der Wasserstoff aus der Reaktion aufgefangen und mit dem eingesetzten PS verrechnet. Dabei wird solange gemessen, bis die Reaktion zum Stillstand kommt (mind. 12 Stunden).<sup>[44]</sup> Die Erhöhung der TON mit der Lebensdauer kann nicht als eine generelle Regel betrachtet werden. Hier ist die Korrelation gegeben, weil ein diffusionsgetriebener Prozess vorliegt und für einen Löschprozess eine gewisse Zeit benötigt wird, bis sich die Reaktionspartner treffen. Dies wird umso wahrscheinlicher, je länger die Lebensdauer des angeregten Zustandes ist. Allerdings ist eine lange Lebensdauer alleine kein Garant für eine hohe Ausbeute an Wasserstoff, da auch die Energieniveaus zwischen PS, Katalysator und Elektronendonator abgestimmt sein müssen.

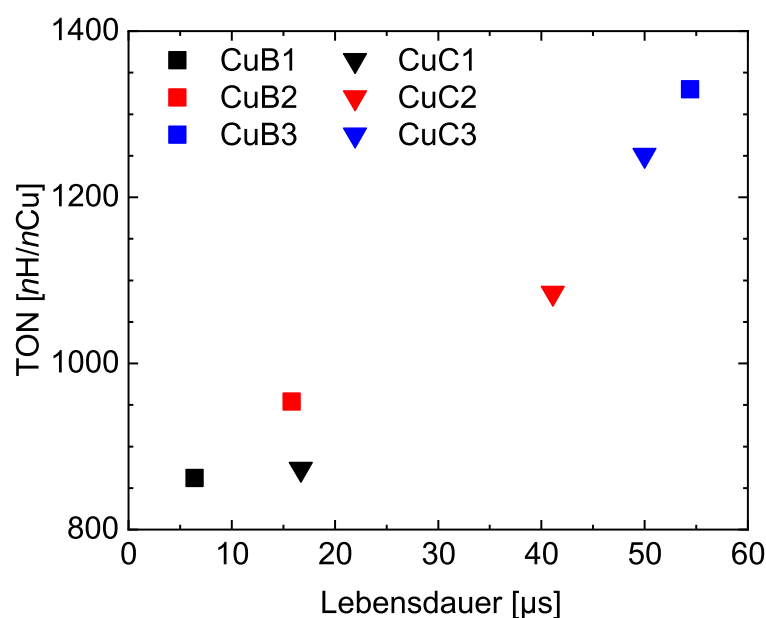


Abb. 6.4: Gegenüberstellung von katalytischer Umsatzzahl und Lebensdauer der Kupferkomplexe in Tetrahydrofuran.

Der Komplex **CuB1** stand für die Untersuchungen in hohen Mengen zur Verfügung. Da dieser trotz seiner relativ kurzen Lumineszenzlebensdauer eine genügend hohe Stabilität und Aktivität aufweist, wurde dieser als Modellkomplex ausgewählt.

## 6.3 Elektronentransfer zwischen Photosensibilisator und Katalysator

Die Effizienz eines photokatalytischen Systems hängt unter anderem stark von dem Elektronentransfer zum Katalysator ab. Im weiteren Vorgehen soll geklärt werden, ob das Elektron vom PS direkt auf den Katalysator übergeht (oxidatives Löschen), oder ob zuerst das Elektron vom Triethylamin zum PS transferiert wird und erst im zweiten Schritt zum Katalysator gelangt (reduktives Löschen). Hierzu wird im folgenden Abschnitt die Lebensdauer des PS mittels zeitaufgelöster Photolumineszenz in Anwesenheit der einzelnen Komponenten des katalytischen Systems untersucht und im anschließenden Abschnitt die Elektronentransfereffizienz mit Hilfe von transientser Absorption bestimmt.

### 6.3.1 Reduktives versus oxidatives Löschen

Die Lebensdauerermessungen erfolgten mit einer Streak-Kamera. Im Gegensatz zu bisherigen Experimenten werden die Proben jetzt in Azetonitril (ACN) statt in Tetrahydrofuran gelöst, da in ACN die Löslichkeit besser ist und so höhere Konzentrationen erreicht werden können und der Vergleich zu elektrochemischen Messungen möglich ist.<sup>[44]</sup> Das Volumenverhältnis zwischen Lösungsmittel und Triethylamin wurde beibehalten: 5:1

(ACN:Triethylamin) bzw. 4:1:1 (ACN:Triethylamin:H<sub>2</sub>O) bei Zugabe von Wasser. Die Konzentration des CuPS betrug  $c = 3.5 \cdot 10^{-4}$  M und die des Katalysators  $c = 5 \cdot 10^{-4}$  M.

Die beobachtete Lebensdauer des Komplexes **CuB1** in reinem ACN beträgt 280 ns und geht in Anwesenheit des Katalysators auf 100 ns zurück, während in Anwesenheit von Triethylamin (statt des Katalysators) die Lebensdauer sich nur auf 210 ns reduziert. Das bedeutet, dass das oxidative Löschen des PS bevorzugt wird und deutlich effizienter als der reduktive Mechanismus abläuft.<sup>[44]</sup>

Antje Neubauer *et al.* haben ein System untersucht, das mit dem hier betrachteten bis auf den PS identisch war.<sup>[106]</sup> Antje Neubauer *et al.* verwendeten Ir(bpy)(ppy)<sub>2</sub> als PS und konnten zeigen, dass dieser reduktiv gelöscht wird. Das heißt, auf den angeregten Iridiumkomplex wird als erstes ein Elektron vom Triethylamin übertragen. Dies macht sich durch ein Löschen der Lumineszenz bemerkbar. Erst im zweiten Schritt wird das überschüssige Elektron auf den Katalysator transferiert. Dies kann gut an den Redoxpotentialen der beteiligten Elektronentransferpartner nachvollzogen werden. Das Redoxpotential des angeregten IrPS\* liegt bei +1.27 V und das von Triethylamin bei +1.09 V, somit ist energetisch der Elektronentransfer von Triethylamin zum IrPS erlaubt. Allerdings beträgt die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronentransfer pro Stoß nur 0.4%. Dies konnte mit Hilfe von Simulationen nachvollzogen werden, die zeigen, dass ein Elektronentransfer nur bei speziellen geometrischen Konstellationen zwischen IrPS\* und Triethylamin erfolgt. Auf der anderen Seite beträgt das Potential des IrPS\* -0.82 V und das des Katalysators -1.09 V. Das heißt, die Oxidation des IrPS\* ist energetisch verboten. Tatsächlich wurde ein Rückgang der Lebensdauer von 370 ns auf 280 ns beobachtet. Dies wurde als Dexter-Energietransfer interpretiert und stellt einen Verlustkanal im katalytischen System dar.<sup>[106]</sup>

Das Redoxpotential des angeregten Komplexes **CuB1\*** beträgt +1.28 V<sup>[44]</sup>, ist also fast genauso groß wie beim Ir(bpy)(ppy)<sub>2</sub>. Energetisch ist also der Elektronentransfer von Triethylamin auf den CuPS\* erlaubt, aber im Gegensatz zu dem IrPS konnte hier keine effektive Löschung beobachtet werden. Analog zum IrPS ist zu vermuten, dass die geometrische Konstellation für einen Elektronentransfer noch unwahrscheinlicher ist als beim IrPS. Das Redoxpotential zur Oxidation des angeregten **CuB1\*** liegt bei -1.10 V<sup>[44]</sup>, somit ist eine oxidative Löschung durch den Katalysator (-1.09 V<sup>[106]</sup>) energetisch möglich. Allerdings ist die Triebkraft für diesen Prozess aufgrund des geringen Energieunterschiedes niedrig. Dies erklärt, warum die Lebensdauer um nur ca. die Hälfte abgesenkt wird.

Im Weiteren wird die Löscheffizienz ermittelt und mit der berechneten Stoßrate verglichen, um eine Vorstellung zu bekommen wie viele Stöße zur Löschung des CuPS\* nötig sind.

Aus den Lebensdauern lässt sich die Löscheffizienz  $\Theta$  mit der folgenden Formel berechnen:

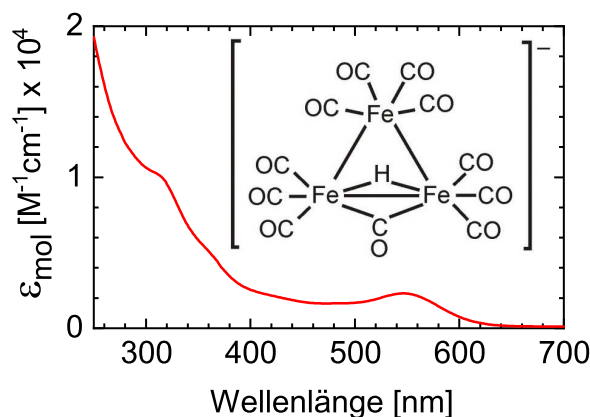


Abb. 6.5: Absorption des Katalysators, gemessen bei einer Konzentration von  $4 \cdot 10^{-5}$  M in Tetrahydrofuran.

$$\Theta = 1 - \frac{\tau_q}{\tau_0} = \frac{k_q}{k_q + k_0} \quad (6.1)$$

Hierbei entspricht die Relaxationsrate  $k_0 = \frac{1}{\tau_0}$  dem Kehrwert der Lebensdauer  $\tau_0$  des **CuB1** in ACN. Mit der Lebensdauer  $\tau_q$  des **CuB1** in Anwesenheit eines Löschers lässt sich die Löschrates  $k_q = \frac{1}{\tau_q} - \frac{1}{\tau_0}$  bestimmen. Mit  $\tau_0 = 280$  ns und  $\tau_q = 100$  ns ergibt sich eine Löschrates von  $k_q = 6.4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  und eine Löscheffizienz von  $\Theta = 64\%$ .<sup>[101]</sup> Das bedeutet, die restlichen 36% der angeregten **CuB1** gelangen durch die Abgabe eines Photons in den Grundzustand. Unter Berücksichtigung der Katalysatorkonzentration  $[\text{FeKat}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  ergibt sich eine bimolekulare Rate von  $k_{bi} = \frac{k_q}{[\text{FeKat}]} = 1.3 \cdot 10^{10} (\text{Ms})^{-1}$ .<sup>[101]</sup> Ähnliche Löschrates wurden auch für andere Kupferkomplexe beobachtet. Rony S. Khnayzer *et al.* haben z.B. einen homoleptischen Cu(I) Photosensibilisator untersucht, der vom katalytischen Komplex  $\text{Co}(\text{dmgH})_2(\text{py})\text{Cl}$  oxidativ mit einer bimolekularen Rate von  $k_{bi} = 0.7 \cdot 10^{10} (\text{Ms})^{-1}$  gelöscht wird.<sup>[107]</sup> Das heißt, die Löschrates liegt in derselben Größenordnung wie bei dem hier untersuchten System.

Mit Hilfe der Debye-Formel<sup>[55]</sup>, die den ionischen Charakter der Komplexe berücksichtigt, lässt sich die diffusionsgetriebene Stoßrate  $k_{\text{Stoß}}$  zwischen dem **CuB1** ( $c = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) und dem Katalysator ( $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) berechnen:

$$k_{\text{Stoß}} = \frac{8N_A k_B T}{3\eta(e^b - 1)} \cdot b \cdot [\text{FeKat}] \quad \text{mit} \quad b = \frac{Z_{\text{PS}} Z_{\text{Kat}} e_0^2}{4\pi(R_{\text{PS}} + R_{\text{Kat}})\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T} \quad (6.2)$$

$N_A$  ist die Avogadro- und  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T = 293 \text{ K}$  die Temperatur,  $e_0$  die Elementarladung und  $\varepsilon_0$  die Permittivität des Vakuums. Für ACN wurde eine Zähigkeit von  $\eta = 3.68 \cdot 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ <sup>[108]</sup> und eine relative Dielektrizitätskonstante von  $\varepsilon_r = 36$ <sup>[109]</sup> eingesetzt. Die Ladungszahl des **CuB1**-Komplexes beträgt  $Z_{\text{PS}} = 1$  und die des Katalysators  $Z_{\text{Kat}} = -1$ . Für die Radien  $R$  der Komplexe wurden die hydrodynamischen Rotationsradien zu  $R_{\text{PS}} = 5.7 \text{ Å}$  und  $R_{\text{Kat}} = 3.0 \text{ Å}$  berechnet. Mit diesen Angaben ergibt sich eine Stoßrate von  $k_{\text{Stoß}} = 1.9 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Verglichen mit der Löschrates  $k_q = 6.4 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  bedeutet dies, dass nur jeder dritte Stoß zu einem Löschvorgang führt.<sup>[101]</sup>

Aber wie am Beispiel der Arbeit von Antje Neubauer *et al.* schon gezeigt wurde, kann eine Entvölkerung des angeregten Zustandes eines Photosensibilisators nicht nur durch einen Elektronentransfer, sondern auch durch Energietransfer oder Stoßdeaktivierung erfolgen. Für ein katalytisches System wäre nur der Elektronentransfer relevant und die anderen Prozesse stellen Verlustkanäle dar, die vermieden werden sollten. Deswegen ist es wichtig, diese Prozesse unterscheiden zu können, was mit der Detektion der Lumineszenz nicht möglich ist. Allerdings sollte sich die Absorption der Komplexe ändern, sobald aufgrund eines Elektronentransfers deren Ladungszustand wechselt. Deswegen wurden für weitere Untersuchungen transiente Absorptionsmessungen auf der Nano- bis Mikrosekundenzeitskala eingesetzt.

### 6.3.2 Elektronentransfer vom Photosensibilisator zum Katalysator

Zur Messung der transienten Spektren wurden die Proben, wie im Abschnitt 6.3.1 beschrieben, präpariert und in Küvetten mit einer Schichtdicke von 2 mm gefüllt. Die

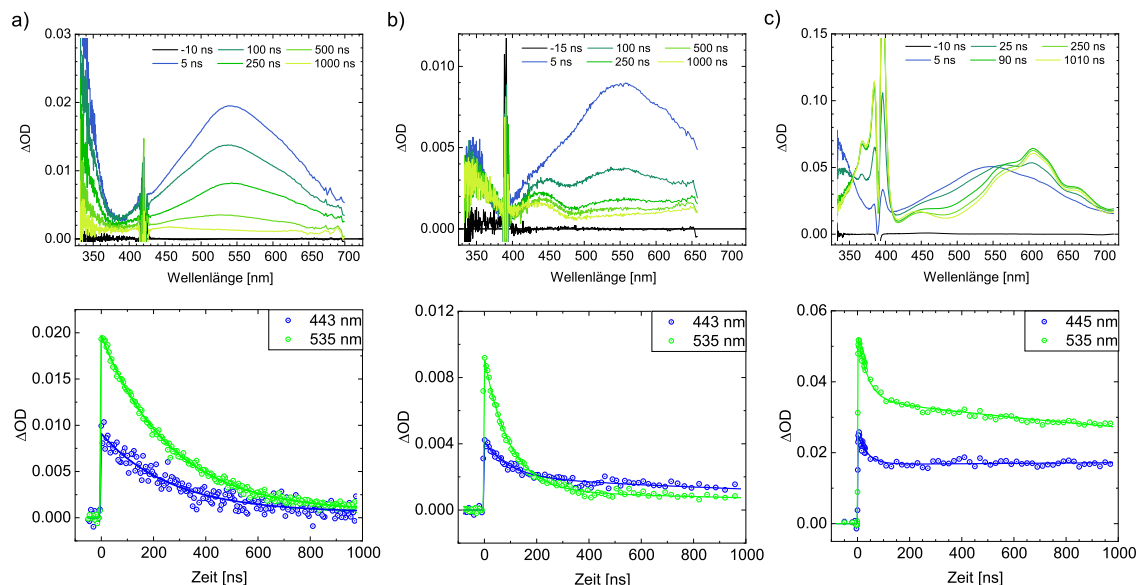


Abb. 6.6: Im oberen Teil sind die transienten Spektren bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten zu sehen. Unten sind die zeitlichen Verläufe des Signals für zwei ausgesuchte Wellenlängen dargestellt. a) **CuB1** in ACN. b) **CuB1** und Katalysator in ACN. c) **CuB1** und Methylviologen in ACN und Wasser (Volumenverhältnis: 4 Volumenteile ACN zu 1 Volumenteil  $\text{H}_2\text{O}$ ). Das Wasser ist nötig, da Methylviologen in ACN nicht löslich ist.

Anregungspulse bei 390 nm wurden erzeugt, indem ein optisch parametrischer Oszillator (OPO), der mit der dritten Harmonischen (355 nm) eines Nd:YAG-Lasers gepumpt wird, auf 616 nm eingestellt wurde und seine Ausgangsstrahlung mit der Fundamentalen (1064 nm) des Nd:YAG-Lasers in einer Summenfrequenzstufe gemischt wurde. Die Abfrage erfolgte mit einem spektral breiten Weißlichtkontinuum (ca. 350–750 nm), welches in einem  $\text{Ca}_2\text{F}$ -Kristall erzeugt wurde. Nähere Angaben zur Umsetzung des Aufbaus befinden sich im Abschnitt 3.1.2.

In Abbildung 6.6 sind die transienten Spektren und die dazugehörigen Zeitverläufe für zwei ausgesuchte Wellenlängen für ein Zeitfenster von 1  $\mu\text{s}$  nach der Anregung zu sehen. In 6.6 a) sind die Spektren des Komplexes **CuB1**, gelöst in ACN, dargestellt. Die transienten Spektren sind im gesamten Bereich positiv. Bei 420 nm sieht man Streulicht von der Anregung. Um 390 nm ist eigentlich ein negatives Signal zu erwarten, da sich dort die niederenergetische Absorptionsbande des Kupferkomplexes befindet, und man dort das Ausbleichen des Grundzustandes (GSB, engl. für ground state bleach) finden müsste. Es wird aber nur ein lokales Minimum detektiert, das heißt, die Absorption des angeregten Zustandes (ESA, engl. für excited state absorption) überlagert das GSB. Die ESA dominiert den gesamten Messbereich und hat ein Maximum bei 540 nm und eines unterhalb von 330 nm. Die globale Analyse des transienten Signals zeigt, dass das Signal mit einer Lebensdauer von 280 ns zerfällt. Die Lumineszenz, gemessen mit der Streak-Kamera, zerfällt mit derselben Lebensdauer (siehe Abschnitt 6.3.1). Dies bedeutet, dass sowohl mit der Streak-Kamera als auch mit der transienten Absorption derselbe Zustand beobachtet wird, nämlich die Deaktivierung des angeregten Triplett-Zustandes.

Bei Anwesenheit des Katalysators (Abbildung 6.6 b)) ist auf kurzen Zeitskalen ein

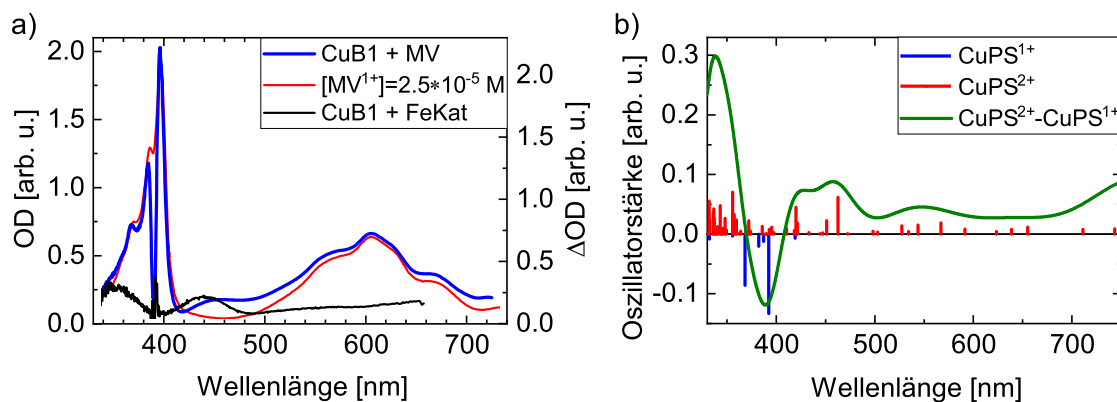


Abb. 6.7: a) Rot, linke Achse: Absorptionsspektrum des  $\text{MV}^{+}$  für eine Konzentration von  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , berechnet aus dem molaren Extinktionskoeffizienten<sup>[53]</sup>. Blau, linke Achse: Absorptionsspektrum von  $\text{CuB1}^{2+}$  und  $\text{MV}^{+}$ , gewonnen aus der Summe der Amplitudenspektren der 2.4  $\mu\text{s}$ - und der langlebigen Komponente. Schwarz, rechte Achse: Absorptionsspektrum vom  $\text{CuB1}^{2+}$ , resultierend aus der 2.2  $\mu\text{s}$ -Komponente der globalen Anpassung aus der  $\text{CuB1} + \text{Katalysator}$ -Messung. b) Differenz-Absorptionsspektrum des oxidierten CuPS ( $\text{CuPS}^{2+} - \text{CuPS}^{1+}$ ), resultierend aus TDDFT Rechnungen.<sup>[101]</sup>

ähnliches Bild zu sehen wie in Abbildung 6.6 a). Allerdings liegt die Anregung nun bei 390 nm und unterhalb von 380 nm ist das Signal deutlich kleiner. Dies lässt sich auf die Absorption des Katalysators (siehe Abbildung 6.5) in diesem Bereich zurückführen. Die Zeitspuren zeigen deutlich, dass der Zerfall nicht monoexponentiell ist und dass das Signal nicht auf null abfällt, sondern dass ein Residuum übrig bleibt. Um den Zeitverlauf zu modellieren, müssen zwei exponentielle Zerfälle verwendet werden. Dabei zeigt sich, dass die ESA, die beim Kupferkomplex (siehe Abbildung 6.6 a)) bereits beobachtet wurde, mit einer Lebensdauer von 100 ns zerfällt. Übrig bleibt ein Spektrum mit einer markanten Bande um 443 nm, das in Abbildung 6.7 a) der schwarzen Kurve entspricht und mehrere Mikrosekunden zu beobachten ist.

Um die Quelle dieser Spezies zu ergründen, wurden Messungen durchgeführt, die sowohl **CuB1** als auch Methylviologen (MV) enthalten. Im Folgenden werden transiente Messungen, die sowohl den **CuB1**-Komplex als auch MV bzw. den Katalysator enthalten, kurz als **CuB1**+MV-Messung bzw. **CuB1**+Katalysator-Messung bezeichnet. Methylviologen ist im Grundzustand zweifach positiv geladen und dient im Experiment anstatt des Katalysators als Elektronenakzeptor.  $\text{MV}^{2+}$  besitzt nur um 280 nm eine Absorptionsbande und ändert sein Spektrum charakteristisch, sobald es ein zusätzliches Elektron aufgenommen hat. Das Spektrum von  $\text{MV}^{+}$  ist aus der Literatur gut bekannt<sup>[53,110–112]</sup> und in der Abbildung 6.7 a) in roter Farbe dargestellt. Charakteristisch für das Spektrum von  $\text{MV}^{+}$  sind drei überlappende, schmale Banden um 390 nm und eine breite Struktur um 600 nm, während sich bei etwa 460 nm ein Minimum befindet.

In der Abbildung 6.6 c) sind die transienten Spektren einer Lösung von **CuB1** und Methylviologen in Azetonitril und Wasser (**CuB1**+MV-Lösung) dargestellt. Das Wasser musste zur Lösung des  $[\text{MV}][\text{Cl}_2]$  Salzes verwendet werden, da es sich in ACN nicht löst. Während bei kurzen Zeiten deutlich die ESA des **CuB1** zu erkennen ist, wandelt sich das Signal nach kurzer Zeit und die charakteristischen Banden des  $\text{MV}^{+}$  bei 390 nm und

600 nm bilden sich heraus. D.h., es wird ein Elektronentransfer zwischen dem **CuB1** und dem  $MV^{2+}$  beobachtet. Bei einer globalen Datenanpassung werden die Messdaten gut wiedergegeben, wenn zwei exponentielle Zerfälle mit den Zeitkonstanten 40 ns und 2.4  $\mu$ s und eine Komponente mit einer sehr großer Lebensdauer verwendet werden. In den Zeitspuren im unteren Teil der Abbildung ist erkennbar, dass die ESA mit einer Lebensdauer von 40 ns zurückgeht und das entstandene Spektrum deutlich länger als das Messfenster von 1  $\mu$ s lebt. Die Summe der Amplitudenspektren der 2.4  $\mu$ s Komponente und der langlebigen Komponente ist in Abbildung 6.7 a) in blauer Farbe dargestellt. Hier ist deutlich zu erkennen, dass die **CuB1**+MV-Messung das Spektrum von  $MV^+$  enthält und sich lediglich im Bereich um 443 nm davon unterscheidet. Dort hat die Absorption von  $MV^+$  ein Minimum, während sich bei den Messungen an den mehrkomponentigen Lösungen **CuB1**+MV und **CuB1**+Katalysator eine Bande herausbildet. D.h., in beiden Fällen wird ein Elektronentransfer zwischen dem **CuB1** und dem jeweiligen Partner beobachtet und die Bande bei 443 nm gehört zum **CuB1**-Komplex, nachdem er ein Elektron abgegeben hat. Olga S. Bokareva aus der Arbeitsgruppe von Prof. Kühn<sup>2</sup> hat dazu DFT/TDDFT-Berechnungen durchgeführt. Es wurden die Grundzustandsabsorption für  $CuPS^+$  und  $CuPS^{2+}$  und das Differenzspektrum der beiden Grundzustandsspektren berechnet (siehe Abbildung 6.7 b)). Das Differenzspektrum entspricht dabei dem transienten Signal des  $CuPS^{2+}$  und stimmt mit diesem gut überein. Demnach entspricht die Bande bei 443 nm einem MLCT-Zustand, bei dem Elektronendichte vom d-Orbital des Kupferatoms zum  $\pi$ -Orbital des NN-Liganden übergeht.

Im weiteren Vorgehen soll aus den gewonnen Spektren, der Anregungsenergie und der Anregungsgeometrie die Elektronentransfereffizienz  $\vartheta$  abgeschätzt werden. Diese ist definiert als der Quotient von angeregten **CuB1**<sup>++</sup>- und entstehenden **CuB1**<sup>2+</sup>-Komplexen:

$$\vartheta = \frac{[CuB1^{2+}]}{[CuB1^{++}]} \quad (6.3)$$

Die Konzentration der angeregten **CuB1**<sup>++</sup> Moleküle kann über die Anregungswahrscheinlichkeit ermittelt werden. Hierzu muss der mittlere Photonenfluss  $\langle I_{Ph} \rangle$  im abgefragten Volumen berechnet werden. Um dabei den Überlapp zwischen dem Anregebündel bzw. dessen Intensitätsverteilung  $I_{anr}(r)$  und dem Abfragebündel bzw. der dazugehörigen Intensitätsverteilung  $I_{abfr}(r)$  zu berücksichtigen, wird von folgender Formel ausgegangen:

$$\langle I_{Ph} \rangle = \frac{\int_0^\infty I_{anr}(r) I_{abfr}(r) 2\pi r dr}{\int_0^\infty I_{abfr}(r) 2\pi r dr} \quad (6.4)$$

Die Intensitätsverteilung der Anregung und der Abfrage werden als gaußförmig mit  $I(r) = I_0 \cdot \exp(\frac{-2r^2}{r_G^2})$  angenähert. Das Maximum der Intensität  $I_0 = \frac{2E\lambda}{hc\pi r_G^2}$  ergibt sich aus der Pulsenergie  $E$ , der Wellenlänge  $\lambda$  und dem Radius  $r_G$  des Pulses. Daraus resultiert die folgende Formel für den mittleren Photonenfluss  $\langle I_{Ph} \rangle$ :

$$\langle I_{Ph} \rangle = \frac{2E\lambda}{hc\pi(r_{anr}^2 + r_{abfr}^2)} \quad (6.5)$$

Aus der Pulsenergie  $E = 7.2 \cdot 10^{-7}$  J, der Anregewellenlänge  $\lambda = 390$  nm und den Radien der Laserbündel  $r_{anr} = 50$   $\mu$ m bzw.  $r_{abfr} = 175$   $\mu$ m folgt ein mittlerer Photonenfluss

<sup>2</sup>Lehrstuhl Molekulare Quantendynamik an der Universität Rostock



$\langle I_{Ph} \rangle$  von  $2.72 \cdot 10^{15}$  Photonen/cm<sup>2</sup>. Das Produkt zwischen dem Photonenfluss  $\langle I_{Ph} \rangle$  und des Absorptionsquerschnitts bei der Anregungswellenlänge  $\sigma_{390}$  liefert die Anregungswahrscheinlichkeit  $P$ . Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{390}$  wird aus dem molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{390} = 5700 \text{ (M}\cdot\text{cm)}^{-1}$  berechnet:  $\sigma_{390} = \varepsilon_{390} \cdot 1000 \cdot \ln(10) / N_A = 2.18 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ .  $N_A$  ist die Avogadro-Konstante. Aus diesen Betrachtungen ergibt sich eine Anregungswahrscheinlichkeit von  $P = \sigma_{390} \cdot \langle I_{Ph} \rangle = 5.9\%$ . Aus der Konzentration der Komplexe  $[\text{CuB1}^+] = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  folgt eine Konzentration angeregter Photosensibilisatoren von  $[\text{CuB1}^{+*}] = P \cdot [\text{CuB1}^+] = 2.07 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

Um die Konzentration des  $\text{CuB1}^{2+}$  zu bestimmen, wird der molare Extinktionskoeffizient der Bande bei 443 nm benötigt. Dieser kann aus der  $\text{CuB1} + \text{MV}$ -Messung ermittelt werden. Da  $\text{CuPS}^{+*} + \text{MV}^{2+} \rightarrow \text{CuPS}^{2+} + \text{MV}^+$  reagieren, sind die Konzentrationen von  $\text{MV}^+$  und  $\text{CuPS}^{2+}$  gleich. Um erstere zu bestimmen wird der bekannte Extinktionskoeffizient des  $\text{MV}^+$  benutzt.<sup>[53]</sup> Hieraus wurde die Absorption des  $\text{MV}^+$  bei einer Konzentration von  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  berechnet und in Abbildung 6.7 a) dargestellt. Die Konzentration wurde so gewählt, dass die Absorptionsbanden des  $\text{MV}^+$  in der  $\text{CuB1} + \text{MV}$ -Messung gut wiedergegeben werden. Dies heißt, dass die Konzentration von  $\text{CuB1}^{2+}$  ebenfalls  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  beträgt. Die Messung der optischen Dichte des Maximums der Absorptionsbande vom  $\text{CuB1}^{2+}$  bei 443 nm ergibt 11.8 mOD. Hieraus resultiert ein molarer Extinktionskoeffizient von  $\varepsilon_{\text{CuB1}^{2+}} = 2360 \text{ (M}\cdot\text{cm)}^{-1}$ . Die Messung derselben Bande bei der  $\text{CuB1} + \text{Katalysator}$ -Lösung ergibt eine optische Dichte von 2 mOD. Zusammen mit der Schichtdicke von 2 mm ergibt sich eine Konzentration in der  $\text{CuB1} + \text{Katalysator}$ -Messung von  $[\text{CuB1}^{2+}] = 4.2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ .

Aus diesen Betrachtungen folgt die Elektronentransfereffizienz  $\vartheta$  vom  $\text{CuB1}$  zum Katalysator:

$$\vartheta = \frac{[\text{CuB1}^{2+}]}{[\text{CuB1}^{+*}]} = \frac{4.2 \cdot 10^{-6} \text{ M}}{20.7 \cdot 10^{-6} \text{ M}} = 20\% \quad (6.6)$$

Unter Berücksichtigung der Löscheffizienz von 64% ergibt sich, dass 44% der angeregten Kupferphotosensibilisatoren ohne einen Elektronentransfer durch den Katalysator deaktiviert werden.<sup>[101]</sup> Dies kann durch eine Stoßdeaktivierung, d.h. bei einem Stoß werden nichtstrahlende Zerfallskanäle aktiviert, oder durch einen Energietransfer geschehen. Ebenso kann ein Elektronentransfer stattfinden, aber bevor sich das Kontaktpaar trennt, kommt es zu einem Rücktransfer.

Es gibt nur wenige Veröffentlichungen zu Metallkomplexen, in denen explizit die Elektronentransfereffizienz bestimmt wird. Die meisten beziehen sich auf einen Transfer zwischen einem PS und Methylviologen.<sup>[100,113]</sup> Rony S. Khnayser *et al.* beschreiben ein System bestehend aus  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  als PS, Ascorbinsäure als Elektronendonator und dem Kobalt(II)-Komplex  $[\text{Co}(\text{2-bis(2-Pyridil)})(\text{Methyl-6-Pyridylpyridine})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CF}_3\text{SO}_3)][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  als Katalysator. Dort finden sie eine Effizienz von 47%.<sup>[114]</sup> Der PS wird in dem Fall reduktiv gelöscht und erst in einem zweiten Schritt gelangt das Elektron auf den Katalysator. Somit liegt das hier untersuchte System in derselben Größenordnung.

### 6.3.3 Schlussfolgerungen

Hier sollen nochmal die Ergebnisse und Schlussfolgerungen dieses Kapitels kurz zusammengefasst werden: Für diffusionsgetriebene Prozesse in der Photochemie wird eine lange

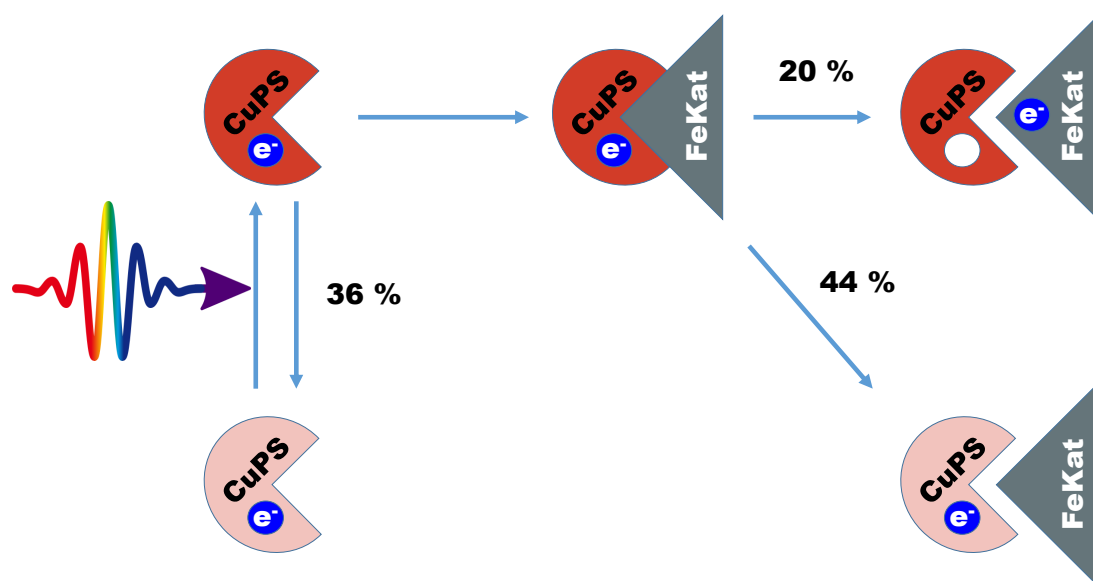


Abb. 6.8: Schematische Darstellung der Deaktivierung des angeregten Kupferphotosensibilisators mit den jeweiligen Wahrscheinlichkeiten.

Lebensdauer benötigt. Um dies zu erreichen, müssen Kupfer(I)-Komplexe möglichst starr designiert werden, um den Jahn-Teller-Effekt zu unterdrücken. Bei passenden Energieniveaus kann so die TON gesteigert werden. Die untersuchten Komplexe werden oxidativ gelöscht und es zeigte sich, dass in Azetonitril ca. 36% der angeregten Komplexe durch Abgabe eines Photons in den Grundzustand relaxieren. Bei Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel sinkt der Anteil der ungelöschten Relaxation auf 2%, da die Lebensdauer der Kupferkomplexe in Tetrahydrofuran deutlich höher ist. Der Beitrag des Elektronentransfers an der Löschung der angeregten Komplexe beträgt  $\frac{20\%}{64\%} = 31\%$ . Dies bedeutet, dass auch bei einer idealen Löschrates von 1 immer noch  $\frac{2}{3}$  der Energie verloren geht. Zur Verbesserung des Systems wäre es daher wichtig, diesen Verlustkanal zu reduzieren.

## 7 Resümee

Der Kern der Arbeit bestand in der Untersuchung von Metallkomplexen auf Basis von häufig vorkommenden Metallen. Hierbei wurden die zur Verfügung stehenden Komplexe auf ihre Eignung als Photosensibilisatoren in photokatalytischen Systemen überprüft. Im Zentrum standen zeitaufgelöste spektroskopische Methoden, mit denen die intramolekularen Prozesse von Chrom- und Eisenkomplexen und intermolekularen Prozesse im Falle des Kupfers untersucht wurden.

Chromkomplexe kommen in der Photokatalyse zur Zeit kaum zum Einsatz.<sup>[115]</sup> Der untersuchte Komplex  $\text{Cr(III)[ddpd]}_2$  scheint mit seiner langen Lumineszenzlebensdauer von 840  $\mu\text{s}$  und der Wasserlöslichkeit ein guter Kandidat für einen Photosensibilisator zu sein. Der Nachteil ist, dass die Absorption sich bis maximal 500 nm erstreckt und somit der Großteil des Sonnenlichtes ungenutzt bleibt. Durch die niederenergetische Absorption (440 nm) wird der metallzentrierte (MC) Zustand  $^4\text{T}_{2g}$  bevölkert. Metallzentrierte Zustände eignen sich aber wegen der Abschirmung durch die Liganden schlecht für einen Elektronentransfer. Unter dem angeregten  $^4\text{T}_{2g}$ -Zustand befinden sich weitere MC-Zustände, die aber aufgrund der Spinmultiplizität optisch nicht zugänglich sind. Allerdings kann aus dem angeregten  $^4\text{T}_{2g}$ -Zustand ein Intersystem-Crossing (ISC) stattfinden. Das bedeutet, der  $^4\text{T}_{2g}$ -Zustand wird relativ langsam<sup>[80]</sup> mit einer Lebensdauer von 3 ps nichtstrahlend entvölkert. Die große Spaltung zwischen Absorption und Emission entsteht, weil die emittierenden Zustände energetisch tief (738 nm bzw. 775 nm) liegen und optisch nicht zugänglich sind. Hieraus wird auch der Grund für die lange Lumineszenzlebensdauer ersichtlich, denn aufgrund der unterschiedlichen Spinmultiplizität ist der Übergang in den Grundzustand unwahrscheinlich. Das heißt, die positive Eigenschaft der langen Lebensdauer ist einem MC-Zustand zuzuschreiben. Deswegen sind Chromkomplexe bisher eher ungeeignet für die photokatalytische Erzeugung von „solar fuels“. Eine mögliche Anwendung für den Komplex  $\text{Cr(III)[ddpd]}_2$  zeigen Sven Otto *et al.*: Die Herstellung von Singulett-Sauerstoff.<sup>[45,116]</sup> Ein Sauerstoffmolekül scheint hierbei klein genug zu sein, um zwischen den Liganden an den Kern zu gelangen und so mit dem MC-Zustand des Chroms zu interagieren und einen Spintransfer zu vollziehen. Singulett-Sauerstoff wird aufgrund seiner Reaktivität in der Synthese von organischen Molekülen eingesetzt.<sup>[117]</sup> Die Arbeitsgruppe um Benjamin M. Lovaasen konnte zeigen, dass durch eine geschickte Wahl der Liganden Cr(III)-Komplexe das gesamte sichtbare Spektrum absorbieren können.<sup>[118]</sup> Dabei werden unter anderem Zustände angeregt, bei denen das Elektron zwischen den Liganden transferiert wird (ILCT, engl. inter-ligand charge-transfer). Allerdings bleiben die niedrig gelegenen MC-Zustände problematisch, weil letztendlich diese bevölkert werden. Eine ähnliche Problemstellung findet sich auch bei Eisenkomplexen, denn auch dort bereiten niedrig liegende MC-Zustände Probleme.

Eisenkomplexe besitzen in der Regel eine gute Absorption im Sichtbaren. Die untersuchten Fe(II)-Komplexe weisen eine Absorption bis zu 700 nm auf, wobei der Komplex mit der geringsten spektralen Breite bis 500 nm absorbiert. Durch die Absorption des sichtbaren Lichtes werden wie gewünscht Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (MLCT) Zustände angeregt und es kommt zu einem sehr schnellen ISC. Das heißt, bis zu diesem Punkt werden die Anforderungen an einen guten Photosensibilisator zufriedenstellend erfüllt, aber im Anschluss an das ISC kommt es zu einer inneren Konversion und einer

Bevölkerung niedriger liegender MC-Zustände. Die Lebensdauer dieser MC-Zustände ist im Gegensatz zu Chromkomplexen relativ kurz und beträgt maximal wenige hundert Pikosekunden. Im Unterschied zum Chromkomplex existiert zwischen dem Grundzustand und dem niedrigen MC-Zustand nur eine sehr kleine Energiebarriere. Das heißt, die Lichtenergie, die im Eisenkomplex gespeichert werden soll, wird sehr schnell in Wärme umgewandelt. Aber durch eine geschickte Manipulation der Liganden, indem zum Beispiel NHC-Gruppen<sup>[88]</sup> integriert werden, kann die Lebensdauer des gewünschten MLCT-Zustandes erhöht werden.<sup>[89,119]</sup> NHC-Gruppen besitzen Sigma-Elektronenpaare, die mit den Elektronen des Eisens interagieren können und so die MC-Zustände energetisch anheben sollen. Für die Komplexe **Fe-1** und **Fe-2** mit jeweils zwei NHC-Gruppen konnte mit einer zeitlichen Auflösung von 100 fs keine MLCT-Lebensdauer gemessen werden, das heißt, diese liegt unterhalb der Auflösung. Bei drei NHC-Gruppen (**Fe-3**) beträgt die MLCT-Lebensdauer 3.6 ps und bei vier (**Fe-4**) 8.1 ps. Somit ist eine Tendenz der MLCT-Lebensdauer nach oben deutlich zu erkennen. Pavel Chábera und Kasper S. Kjaer *et al.* haben den Komplex  $[\text{Fe}(\text{II})(3,3'\text{-dimethyl-1,1'-bis(p-tolyl)-4,4'-bis(1,2,3-triazol-5-ylidene)}_3)(\text{PF}_6)_2$  mit insgesamt sechs NHC-Gruppen vorgestellt.<sup>[95]</sup> Der Komplex absorbiert über das gesamte sichtbare Spektrum bis 900 nm und es konnte sogar eine Lebensdauer des MLCT-Zustandes von 528 ps bestimmt werden. Das bedeutet, die Integration von Gruppen mit Sigma-Elektronen ist eine vielversprechende Strategie, um niedrig gelegene MC-Zustände zu destabilisieren und so Eisenkomplexe für die Photokatalyse nutzbar zu machen.

Cu(I)-Komplexe rücken aufgrund der langen Lumineszenzlebensdauern<sup>[42,120]</sup> in den Fokus der Forschung.<sup>[121–125]</sup> Als problematisch an Kupferkomplexen gilt die geringe Abdeckung des Sonnenspektrums durch ihre Absorption. Die in dieser Arbeit untersuchten Kupferkomplexe weisen alle eine ähnliche Absorption auf, die bis 450 nm reicht. Es gibt Ansätze, durch Substitution der Liganden ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem an den Liganden zu erzeugen und so das Absorptionsverhalten der Komplexe zu verbessern.<sup>[16,17]</sup>

Zunächst wurden verschiedene Kupferkomplexe miteinander verglichen. Wie zu erwarten war<sup>[126,127]</sup>, steigt die Lebensdauer mit zunehmender Fixierung der Liganden. Mit der Lebensdauer wächst auch die Umsatzzahl des Komplexes bei der katalytischen Wasserstoffherstellung. Durch die Auswertung der Lumineszenzlebensdauer des CuPS bei unterschiedlicher Zusammensetzung des katalytischen Systems wurde gezeigt, dass der CuPS oxidativ gelöscht wird. Ein Vergleich mit der errechneten Stoßrate zeigt, dass in Azetonitril jeder dritte Stoß zu einem Löschvorgang führt. Da aber einem Löschvorgang viele Prozesse zugrunde liegen können, wurden zeitaufgelöste Absorptionsmessungen im Nanosekundenbereich durchgeführt, um den Elektronentransfer zwischen Photosensibilisator und Katalysator quantisieren zu können. In den transienten Messungen konnte bei 443 nm eine Absorptionsbande identifiziert und dem CuPS nach der Elektronenabgabe zugeordnet werden. Letztendlich konnte der Extinktionskoeffizient dieser Bande bestimmt und hieraus der Anteil des Elektronentransfers (vom CuPS auf den Katalysator) an den Löschprozessen von 31% ermittelt werden. Dies bedeutet, dass bei dem untersuchten Modellsystem maximal ein Drittel der absorbierten Photonen zur Katalyse genutzt werden. Die zugrunde liegende Triebkraft für den Elektronentransfer zwischen dem angeregten CuPS und dem Katalysator ist sehr gering und beträgt 0.01 V. Möglicherweise lässt sich die Effizienz des Transfers durch eine höhere Triebkraft verbessern.

Insgesamt konnten Metallkomplexe aus Chrom, Eisen und Kupfer auf ihre Eignung als

Photosensibilisatoren untersucht werden. Die vorliegenden Chrom- und Eisenkomplexe eignen sich aufgrund ihrer niedrig liegenden MC-Zustände noch nicht für die Anwendung. Anhand der Eisenkomplexe wurde eine Strategie aufgezeigt, mit der MC-Zustände destabilisiert werden können. Die Kupferkomplexe funktionieren grundsätzlich als Photosensibilisatoren. Diese konnten ein photokatalytisches Modellsystem antreiben und mit Energie versorgen. Allerdings stellt die kinetische Stabilität der Komplexe ein Problem dar. Es wurde gezeigt, dass durch Substituenten an den Positionen zwei und neun auf dem Bathophenanthrolin-Liganden die Stabilität verbessert werden kann.<sup>[44]</sup> Zur Effizienzsteigerung ist es außerdem nötig, die Absorption der Kupferkomplexe weiter ins Sichtbare zu verschieben.

Während Chromkomplexe in Zukunft im Bereich der Photochemie vor allem für Prozesse interessant sein dürften, die auf einem Energie- bzw. Spintransfer beruhen, wie z.B. der Bildung von Singulett-Sauerstoff, könnten optimierte Eisen- und Kupferkomplexe bei der Erzeugung von „solar fuels“ als Photosensibilisatoren zukünftig eine wichtige Rolle spielen. Unsere Messungen wie auch die anderer Gruppen zeigen, dass sich die MLCT-Lebensdauern von Eisenkomplexen verlängern lassen. Bei heterogenen photokatalytischen Systemen, die sich typischerweise durch schnelle Ladungsinjektionszeiten auszeichnen,<sup>[96,97]</sup> sollte die erhaltene MLCT-Lebensdauer bereits einen effizienten Ladungstransfer ermöglichen. Die Kombination verschiedener Strategien beim Design der Liganden könnte aber auch durchaus zu MLCT-Lebensdauern führen, die für die homogenen photokatalytischen Systeme ausreichend sind.

Im Falle der Kupferkomplexe sind die MLCT-Lebensdauern bereits für verschiedenste photokatalytische Anwendungen geeignet, aber der Überlapp zwischen der Absorption und dem Sonnenspektrum, und die kinetische Stabilität stellen noch eine Herausforderung dar und müssen überwunden werden.

Untersuchungen der Elektronentransfereffizienz mittels transientscher Absorptionsmessungen auf langen Zeitskalen zeigt, dass die Effizienz vergleichsweise gering sein kann, in dem hier betrachteten Fall nur 31%, und ein erhebliches Problem darstellen kann. Andererseits wurden bei einem Iridium-Photosensibilisator eine Photonen-zu-Wasserstoff-Ausbeuten von bis zu 48% nachgewiesen<sup>[128]</sup>, so dass im Prinzip auch wesentlich höhere Transfereffizienzen möglich sind. Hier gilt es die Verlustprozesse genauer zu untersuchen und anhand der Ergebnisse Designstrategien zu entwickeln, die diese Verluste unterdrücken.



# Literaturverzeichnis

- [1] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]*, Tech. Rep. (IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2014).
- [2] J. O. Bockris, *Science* **176**, 1323 (1972).
- [3] A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
- [4] A. Fujishima, K. Kohayakawa, and K. Honda, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **48**, 1041 (1975).
- [5] V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta, and M. Gleria, *Science* **189**, 852 (1975).
- [6] A. Kudo and Y. Miseki, *Chemical Society Reviews* **38**, 253 (2009).
- [7] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, and N. S. Lewis, *Chemical Reviews* **110**, 6446 (2010).
- [8] K. Maeda, *ACS Catalysis* **3**, 1486 (2013).
- [9] J. Wen, J. Xie, X. Chen, and X. Li, *Applied Surface Science* **391**, 72 (2017).
- [10] K. C. Christoforidis and P. Fornasiero, *ChemCatChem* **9**, 1523 (2017).
- [11] J. Luo, J.-H. Im, M. T. Mayer, M. Schreier, M. K. Nazeeruddin, N.-G. Park, S. D. Tilley, H. J. Fan, and M. Grätzel, *Science* **345**, 1593 LP (2014).
- [12] F. Gärtner, B. Sundararaju, A. E. Surkus, A. Boddien, B. Loges, H. Junge, P. H. Dixneuf, and M. Beller, *Angewandte Chemie - International Edition* **48**, 9962 (2009).
- [13] S.-P. Luo, E. Mejía, A. Friedrich, A. Pazidis, H. Junge, A.-E. Surkus, R. Jackstell, S. Denurra, S. Gladiali, S. Lochbrunner, and M. Beller, *Angewandte Chemie - International Edition* **52**, 419 (2013).
- [14] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, and P. Strasser, *ChemCatChem* **2**, 724 (2010).
- [15] K. S. Joya, Y. F. Joya, K. Ocakoglu, and R. Van De Krol, *Angewandte Chemie - International Edition* **52**, 10426 (2013).
- [16] S. Garakyaraghi, C. E. McCusker, S. Khan, P. Koutnik, A. T. Bui, and F. N. Castellano, *Inorganic Chemistry* **57**, 2296 (2018).
- [17] M. Heberle, S. Tschierlei, N. Rockstroh, M. Ringenberg, W. Frey, H. Junge, M. Beller, S. Lochbrunner, and M. Karnahl, *Chemistry - A European Journal* **23**, 312 (2017).

- [18] P. Zimmer, L. Burkhardt, A. Friedrich, J. Steube, A. Neuba, R. Schepper, P. Müller, U. Flörke, M. Huber, S. Lochbrunner, and M. Bauer, *Inorganic Chemistry* **57**, 360 (2018).
- [19] J.-M. Lehn and J.-P. Sauvage, *Nouveau journal de chimie* **1**, 449 (1977).
- [20] K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, and M. Gratzel, *Helvetica Chimica Acta* **61**, 2720 (1978).
- [21] M. Kirch, J.-M. Lehn, and J.-P. Sauvage, *Helvetica Chimica Acta* **62**, 1345 (1979).
- [22] C. V. Krishnan and N. Sutin, *Journal of the American Chemical Society* **103**, 2141 (1981).
- [23] J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, and S. Bernhard, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 7502 (2005).
- [24] L. L. Tinker, N. D. McDaniel, P. N. Curtin, C. K. Smith, M. J. Ireland, and S. Bernhard, *Chemistry - A European Journal* **13**, 8726 (2007).
- [25] E. D. Cline, S. E. Adamson, and S. Bernhard, *Inorganic Chemistry* **47**, 10378 (2008).
- [26] P. N. Curtin, L. L. Tinker, C. M. Burgess, E. D. Cline, and S. Bernhard, *Inorganic Chemistry* **48**, 10498 (2009).
- [27] P. Du, K. Knowles, and R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12576 (2008).
- [28] P. Du, J. Schneider, G. Luo, W. W. Brennessel, and R. Eisenberg, *Inorganic Chemistry* **48**, 4952 (2009).
- [29] P. Kurz, B. Probst, B. Spingler, and R. Alberto, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 2966 (2006).
- [30] L. Gouveia, A. C. Oliveira, R. Congestri, L. Bruno, A. T. Soares, R. S. Menezes, N. R. Filho, and I. Tzovenis, in *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts: From Feedstock Cultivation to End-Products* (Elsevier Ltd., 2017) pp. 235–258.
- [31] Y. Chisti, *Biotechnology Advances* **25**, 294 (2007).
- [32] N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **103**, 15729 LP (2006).
- [33] J. H. Montoya, L. C. Seitz, P. Chakthranont, A. Vojvodic, T. F. Jaramillo, and J. K. Nørskov, *Nature Materials* **16**, 70 (2016).
- [34] T. Liu, B. Zhang, and L. Sun, *Chemistry - An Asian Journal* **14**, 31 (2019).
- [35] K. E. Dalle, J. Warnan, J. J. Leung, B. Reuillard, I. S. Karmel, and E. Reisner, *Chemical Reviews* **119**, 2752 (2019).
- [36] V. Artero and M. Fontecave, *Chemical Society Reviews* **42**, 2338 (2013).
- [37] J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter, and M.-C. Richoux, *Coordination Chemistry Reviews* **44**, 83 (1982).



- [38] J. Zhao, W. Wu, J. Sun, and S. Guo, *Chemical Society Reviews* **42**, 5323 (2013).
- [39] D. G. Cuttell, S.-M. Kuang, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, and R. A. Walton, *Journal of the American Chemical Society* **124**, 6 (2002).
- [40] S. M. Kuang, D. G. Cuttell, D. R. McMillin, P. E. Fanwick, and R. A. Walton, *Inorganic Chemistry* **41**, 3313 (2002).
- [41] S. B. Harkins and J. C. Peters, *Journal of the American Chemical Society* **127**, 2030 (2005).
- [42] N. Armaroli, G. Accorsi, M. Holler, O. Moudam, J.-F. Nierengarten, Z. Zhou, R. T. Wegh, and R. Welter, *Advanced Materials* **18**, 1313 (2006).
- [43] C. S. Smith, C. W. Branham, B. J. Marquardt, and K. R. Mann, *Journal of the American Chemical Society* **132**, 14079 (2010).
- [44] E. Mejía, S.-P. Luo, M. Karnahl, A. Friedrich, S. Tschierlei, A.-E. Surkus, H. Junge, S. Gladiali, S. Lochbrunner, and M. Beller, *Chemistry - A European Journal* **19**, 15972 (2013).
- [45] A. D. Kirk, *Chemical Reviews* **99**, 1607 (1999).
- [46] J. K. McCusker, *Science* **363**, 484 (2019).
- [47] A. J. Esswein and D. G. Nocera, *Chemical Reviews* **107**, 4022 (2007).
- [48] Y. J. Yuan, Z. T. Yu, D. Q. Chen, and Z. G. Zou, *Chemical Society Reviews* **46**, 603 (2017).
- [49] D. F. Shriver, P. W. Atkins, and C. H. Langford, *Anorganische Chemie*, Vol. 4 (De Gruyter Studium, 1992).
- [50] B. Weber, *Koordinationschemie*, Vol. 1. (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014).
- [51] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Springer, New York, USA, 3rd edn, 2006., edited by J. R. Lakowicz (Springer US, Boston, MA, 2006) p. 954.
- [52] B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications, Second Edition* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2002).
- [53] R. Lomoth, T. Häupl, O. Johansson, and L. Hammarström, *Chemistry - A European Journal* **8**, 102 (2002).
- [54] M. von Smoluchowski, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **92**, 129 (1917).
- [55] P. Debye, *Transactions of The Electrochemical Society* **82**, 265 (1942).
- [56] V. Balzani, L. Moggi, M. F. Manfrin, F. Bolletta, and G. S. Laurence, *Coordination Chemistry Reviews* **15**, 321 (1975).
- [57] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, *Optics Letters* **16**, 42 (1991).

- [58] U. Keller, *Nature* **424**, 831 (2003).
- [59] R. R. Alfano and S. L. Shapiro, *Physical Review Letters* **24**, 592 (1970).
- [60] R. Huber, H. Satzger, W. Zinth, and J. Wachtveitl, *Optics Communications* **194**, 443 (2001).
- [61] M. Bradler, P. Baum, and E. Riedle, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **97**, 561 (2009).
- [62] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schrieffer, C. F. Sailer, and E. Riedle, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **96**, 215 (2009).
- [63] B. König, *Chemical Photocatalysis*, edited by B. König (DE GRUYTER, Berlin, Boston, 2013).
- [64] J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert, *Applied Physics Letters* **4**, 182 (1964).
- [65] R. G. Smith and M. F. Galvin, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **3**, 406 (1967).
- [66] J. A. Giordmaine and R. C. Miller, *Physical Review Letters* **14**, 973 (1965).
- [67] G. A. Reider, *Photonik*, 3rd ed., Vol. 3. (Springer, Vienna, 2012).
- [68] A. Takahashi, M. Nishizawa, Y. Inagaki, M. Koishi, and K. Kinoshita, in *Generation, Amplification, and Measurement of Ultrashort Laser Pulses*, Vol. 2116 (1994) pp. 275–284.
- [69] I. H. van Stokkum, D. S. Larsen, and R. van Grondelle, *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics* **1657**, 82 (2004).
- [70] E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101st ed., edited by N. Wiberg (de Gruyter, Berlin [u.a.], 1995).
- [71] R. E. Gamache, R. A. Rader, and D. R. McMillin, *Journal of the American Chemical Society* **107**, 1141 (1985).
- [72] M. Isaacs, A. G. Sykes, and S. Ronco, *Inorganica Chimica Acta* **359**, 3847 (2006).
- [73] S. M. Stevenson, M. P. Shores, and E. M. Ferreira, *Angewandte Chemie - International Edition* **54**, 6506 (2015).
- [74] M. Z. Hoffman and N. Serpone, *Israel Journal of Chemistry* **22**, 91 (1982).
- [75] S. Otto, M. Dorn, C. Förster, M. Bauer, M. Seitz, and K. Heinze, *Coordination Chemistry Reviews* **359**, 102 (2018).
- [76] L. S. Forster, *Chemical Reviews* **90**, 331 (1990).
- [77] C. Wang, S. Otto, M. Dorn, E. Kreidt, J. Lebon, L. Sršan, P. Di Martino-Fumo, M. Gerhards, U. Resch-Genger, M. Seitz, and K. Heinze, *Angewandte Chemie - International Edition* **57**, 1112 (2018).
- [78] S. Otto, A. M. Nauth, E. Ermilov, N. Scholz, A. Friedrich, U. Resch-Genger, S. Lochbrunner, T. Opatz, and K. Heinze, *ChemPhotoChem* **1**, 1 (2017).

- [79] R. L. Keiter, H. E. Huheey, E. A. Keiter, and R. L. Keiter, *Anorganische Chemie : Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 4th ed., De Gruyter Studium (de Gruyter, Berlin [u.a.], 2012).
- [80] J. N. Schrauben, K. L. Dillman, W. F. Beck, and J. K. McCusker, *Chemical Science* **1**, 405 (2010).
- [81] H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, and J. J. Chruma, *Chemical Society Reviews* **42**, 6128 (2013).
- [82] J. Grotzinger and T. Jordan, *Allgemeine Geologie*, 7th ed. (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017).
- [83] S. Ferrere and B. A. Gregg, *Journal of the American Chemical Society* **120**, 843 (1998).
- [84] S. Ferrere, *Chemistry of Materials* **12**, 1083 (2000).
- [85] K. Magra, E. Domenichini, A. Francés-Monerris, C. Cebrián, M. Beley, M. Darari, M. Pastore, A. Monari, X. Assfeld, S. Haacke, and P. C. Gros, *Inorganic Chemistry* **58**, 5069 (2019).
- [86] Y. Liu, P. Persson, V. Sundström, and K. Wärnmark, *Accounts of Chemical Research* **49**, 1477 (2016).
- [87] Y. Liu, T. Harlang, S. E. Canton, P. Chábera, K. Suárez-Alcántara, A. Fleckhaus, D. A. Vithanage, E. Göransson, A. Corani, R. Lomoth, V. Sundström, and K. Wärnmark, *Chemical Communications* **49**, 6412 (2013).
- [88] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, and F. Glorius, *Nature* **510**, 485 (2014).
- [89] S. U. Son, K. H. Park, Y. S. Lee, B. Y. Kim, C. H. Choi, M. S. Lan, Y. H. Jang, D. J. Jang, and Y. K. Chung, *Inorganic Chemistry* **43**, 6896 (2004).
- [90] B. Schulze, D. Escudero, C. Friebe, R. Siebert, H. Görls, U. Köhn, E. Altuntas, A. Baumgaertel, M. D. Hager, A. Winter, B. Dietzek, J. Popp, L. González, and U. S. Schubert, *Chemistry - A European Journal* **17**, 5494 (2011).
- [91] D. G. Brown, N. Sanguantrakun, B. Schulze, U. S. Schubert, and C. P. Berlinguette, *Journal of the American Chemical Society* **134**, 12354 (2012).
- [92] D. G. Brown, P. A. Schauer, J. Borau-Garcia, B. R. Fancy, and C. P. Berlinguette, *Journal of the American Chemical Society* **135**, 1692 (2013).
- [93] L. A. Fredin, M. Pápai, E. Rozsályi, G. Vankó, K. Wärnmark, V. Sundström, and P. Persson, *Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 2066 (2014).
- [94] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pham, A. El Nahhas, C. J. Milne, R. van der Veen, C. Bressler, and M. Chergui, *CHIMIA International Journal for Chemistry* **61**, 179 (2007).
- [95] P. Chábera, K. S. Kjaer, O. Prakash, A. Honarfar, Y. Liu, L. A. Fredin, T. C. Harlang, S. Lidin, J. Uhlig, V. Sundström, R. Lomoth, P. Persson, and K. Wärnmark, *Journal of Physical Chemistry Letters* **9**, 459 (2018).

- [96] T. C. Harlang, Y. Liu, O. Gordivska, L. A. Fredin, C. S. Ponseca, P. Huang, P. Chábera, K. S. Kjaer, H. Mateos, J. Uhlig, R. Lomoth, R. Wallenberg, S. Styring, P. Persson, V. Sundström, and K. Wärnmark, *Nature Chemistry* **7**, 883 (2015).
- [97] I. Benesperi, H. Michaels, and M. Freitag, *Journal of Materials Chemistry C* **6**, 11903 (2018).
- [98] A. Edel, P. A. Marnot, and J.-P. Sauvage, *Nouveau journal de chimie* **8**, 495 (1984).
- [99] X.-L. Chen, R. Yu, Q.-K. Zhang, L.-J. Zhou, X.-Y. Wu, Q. Zhang, and C.-Z. Lu, *Chemistry of Materials* **25**, 3910 (2013).
- [100] M. Ruthkosky, C. A. Kelly, F. N. Castellano, and G. J. Meyer, *Coordination Chemistry Reviews* **171**, 309 (1998).
- [101] A. Friedrich, O. S. Bokareva, S.-P. Luo, H. Junge, M. Beller, O. Kühn, and S. Lochbrunner, *Chemical Physics* **515**, 557 (2018).
- [102] Y. Zhang, M. Heberle, M. Wächter, M. Karnahl, B. Dietzek, M. Waechtler, M. Karnahl, and B. Dietzek, *RSC Advances* **6**, 105801 (2016).
- [103] N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, and A. Listorti, in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds*, edited by V. Balzani and S. Campagna (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007) pp. 69–115.
- [104] R. M. Everly, D. R. McMillin, R. Ziessel, and J. Suffert, *Inorganic Chemistry* **30**, 559 (1991).
- [105] F. Gärtner, B. Sundararaju, A.-E. Surkus, A. Boddien, B. Loges, H. Junge, P. H. Dixneuf, and M. Beller, *Angewandte Chemie* **121**, 10147 (2009).
- [106] A. Neubauer, G. Grell, A. Friedrich, S. I. Bokarev, P. Schwarzbach, F. Gärtner, A. E. Surkus, H. Junge, M. Beller, O. Kühn, and S. Lochbrunner, *Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 1355 (2014).
- [107] R. S. Khnayzer, C. E. McCusker, B. S. Olaiya, and F. N. Castellano, *Journal of the American Chemical Society* **135**, 14068 (2013).
- [108] R. Sadeghi and S. Azizpour, *Journal of Chemical and Engineering Data* **56**, 240 (2011).
- [109] J. Jadzyn and J. Świergiel, *Journal of Physical Chemistry B* **115**, 6623 (2011).
- [110] E. M. Kosower and J. L. Cotter, *Journal of the American Chemical Society* **86**, 5524 (1964).
- [111] C. R. Bock, T. J. Meyer, and D. G. Whitten, *Journal of the American Chemical Society* **96**, 4710 (1974).
- [112] J. L. Dempsey, J. R. Winkler, and H. B. Gray, *Journal of the American Chemical Society* **132**, 1060 (2010).
- [113] S. Sakaki, H. Mizutani, Y.-i. Kase, K.-j. Inokuchi, T. Arai, and T. Hamada, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1909 (1996).

- [114] R. S. Khnayzer, V. S. Thoi, M. Nippe, A. E. King, J. W. Jurss, K. A. El Roz, J. R. Long, C. J. Chang, and F. N. Castellano, *Energy & Environmental Science* **7**, 1477 (2014).
- [115] P. Chirik and R. Morris, *Accounts of Chemical Research* **48**, 2495 (2015).
- [116] S. Otto, M. Grabolle, C. Förster, C. Kreitner, U. Resch-Genger, and K. Heinze, *Angewandte Chemie - International Edition* **54**, 11572 (2015).
- [117] A. A. Ghogare and A. Greer, *Chemical Reviews* **116**, 9994 (2016).
- [118] J. C. Barbour, A. J. Kim, E. DeVries, S. E. Shaner, and B. M. Lovaasen, *Inorganic Chemistry* **56**, 8212 (2017).
- [119] O. S. Wenger, *Chemistry - A European Journal* **25**, 6043 (2019).
- [120] A. Barbieri, G. Accorsi, and N. Armaroli, *Chemical Communications*, 2185 (2008).
- [121] J. Kim, D. R. Whang, and S. Y. Park, *ChemSusChem* **10**, 1883 (2017).
- [122] B. J. McCullough, B. J. Neyhouse, B. R. Schrage, D. T. Reed, A. J. Osinski, C. J. Ziegler, and T. A. White, *Inorganic Chemistry* **57**, 2865 (2018).
- [123] Y. Zhang, P. Traber, L. Zedler, S. Kupfer, S. Gräfe, M. Schulz, W. Frey, M. Karnahl, and B. Dietzek, *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 24843 (2018).
- [124] S. Saeedi, C. Xue, B. J. McCullough, S. E. Roe, B. J. Neyhouse, and T. A. White, *ACS Applied Energy Materials* **2**, 131 (2019).
- [125] R. Giereth, I. Reim, W. Frey, H. Junge, S. Tschierlei, and M. Karnahl, *Sustainable Energy and Fuels* **3**, 692 (2019).
- [126] M. Iwamura, S. Takeuchi, and T. Tahara, *Journal of the American Chemical Society* **129**, 5248 (2007).
- [127] M. Iwamura, H. Watanabe, K. Ishii, S. Takeuchi, and T. Tahara, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 7728 (2011).
- [128] H. Junge, N. Rockstroh, S. Fischer, A. Brückner, R. Ludwig, S. Lochbrunner, O. Kühn, and M. Beller, *Inorganics* **5**, 14 (2017).



# Publikationen

*Revealing the Initial Steps in Homogeneous Photocatalysis by Time-Resolved Spectroscopy*  
Ayla Pöpcke, Aleksej Friedrich und Stefan Lochbrunner

J. Phys.: Condens. Matter **2019** in press <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab5ed1>

*Photodynamics of Fe complexes: Variation with number of NHC functions*

Aleksej Friedrich, Peter Zimmer, Matthias Bauer und Stefan Lochbrunner

in *Proceedings of the XXI International Conference of Ultrafast Phenomena 2018*

Giulo Cerullo, Jennifer Ogilvie, Franz Kärtner, Munira Khalil und Ruxin Li (eds.)

EPJ Web of Conferences **2019**, 205, 04010

*Effective quenching and excited-state relaxation of a Cu(I) photosensitizer addressed by time-resolved spectroscopy and TDDFT calculations*

Aleksej Friedrich, Olga S. Bokareva, Shu-Ping Luo, Henrik Junge, Matthias Beller, Oliver Kühn und Stefan Lochbrunner

Chemical Physics **2018**, 515, 557-563

*The Connection between NHC Ligand Count and Photophysical Properties in Fe(II) Photosensitizers: An Experimental Study*

Peter Zimmer, Lukas Burkhardt, Aleksej Friedrich, Jakob Steube, Adam Neuba, Rahel Schepper, Patrick Müller, Ulrich Flörke, Marina Huber, Stefan Lochbrunner und Matthias Bauer

Inorg. Chem. **2018**, 57, 360-373

*A domino reaction of 3-chlorochromones with aminoheterocycles. Synthesis of pyrazolopyridines and benzofuopyridines and their optical and ecto-5'-nucleotidase inhibitory effects*

Mariia Miliutina, Julia Janke, Sidra Hassan, Sumera Zaib, Jamshed Iqbal, Joanna Lecka, Jean Sévigny, Alexander Villinger, Aleksej Friedrich, Stefan Lochbrunner und Peter Langer

Org. Biomol. Chem. **2018**, 16, 717-732

*Photo-Chromium: Sensitizer for Visible-Light-Induced Oxidative C-H Bond Functionalization - Electron or Energy Transfer?*

Sven Otto, Alexander M. Nauth, Eugenyi Ermilov, Norman Scholz, Aleksej Friedrich, Ute Resch-Genger, Stefan Lochbrunner, Till Opatz und Katja Heinze

Org. Biomol. Chem. **2017**, 16, 717-732

*Domino Reactions of Chromone-3-carboxylic Acids with Aminoheterocycles: Synthesis of Heteroannulated Pyrido[2,3-c]coumarins and their Optical and Biological Activity*

Mariia Miliutina, Julia Janke, Elena Chirkina, Sidra Hassan, Syeda Abida Ejaz, Shafi Ullah Khan, Jamshed Iqbal, Aleksej Friedrich, Stefan Lochbrunner, Anton Ivanov, Alexander Villinger, Joanna Lecka, Jean Sévigny und Peter Langer

Eur. J. Org. Chem. **2017**, 7148-7159

*Boosting Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Evolution with an Integrated Nickel Phosphide-Carbon Nitride System*

Arindam Indra, Amitava Acharjya, Prashanth W. Menezes, Christoph Merschjann, Dirk Hollmann, Michael Schwarze, Mesut Aktas, Aleksej Friedrich, Stefan Lochbrunner, Arne Thomas und Matthias Driess

Angew. Chem. Int. Ed. **2017**, 56, 1653-1657

*Efficient Photocatalytic Water Reduction Using In Situ Generated Knölker's Iron Complexes*

Yuan-Yuan Sun, Hai Wang, Nan-Yu Chen, Alastair J. J. Lennox, Aleksej Friedrich, Liang-Min Xia, Stefan Lochbrunner, Henrik Junge, Matthias Beller, Shaolin Zhou und Shu-Ping Luo

ChemCatChem **2016**, 8, 2340-2344

*Mapping Long-Lived Dark States in Copper Porphyrin Nanostructures*

Hannes Hartmann, Ingo Barke, Aleksej Friedrich, Per-Arno Plötz, Olga S. Bokareva, Mohammadreza Bahrami, Kevin Oldenburg, Johannes A. A. W. Elemans, Robert Irsig, Karl-Heinz Meiwes-Broer, Oliver Kühn, Stefan Lochbrunner und Sylvia Speller

J. Phys. Chem. C **2016**, 120, 16977-16984

*Novel synthesis of 5-methyl-5,10-dihydroindolo[3,2-b]indoles by Pd-catalyzed C-C and two-fold C-N coupling reactions*

Tran Quang Hung, Sören Hancker, Alexander Villinger, Stefan Lochbrunner, Tuan Thanh Dang, Aleksej Friedrich, Wolfgang Breitsprecher und Peter Langer

Org. Biomol. Chem. **2015**, 13, 583-591

*Syntheses, Structures, and Luminescence Properties of New Octahedral Cluster Complexes with Terminal Phenolate Ligands:  $[K(H_2O)(CH_3OH)_3]_2[Ph_4P]_2[M_6Cl_{12}(O-C_6H_4-F)_6]$  (M = Nb, Ta; Ph = phenyl)*

Tao Xie, Aleksej Friedrich, Stefan Lochbrunner und Martin Köckerling

J Clust Sci **2015**, 26, 223-232

*Electron- and Energy-Transfer Processes in a Photocatalytic System Based on an Ir(III)-Photosensitizer and an Iron Catalyst*

Antje Neubauer, Gilbert Grell, Aleksej Friedrich, Sergey I. Bokarev, Patrick Schwarzbach, Felix Gärtner, Annette E. Surkus, Henrik Junge, Matthias Beller, Oliver Kühn und Stefan Lochbrunner

J. Phys. Chem. Lett. **2014**, 5, 1355-1360

*Palladium catalyzed synthesis and physical properties of indolo[2,3-b]quinoxalines*

Tran Quang Hung, Do Huy Hoang, Ngo Ngoc Thang, Tuan Thanh Dang, Khurshid Ayub, Alexander Villinger, Aleksej Friedrich, Stefan Lochbrunner, Gerd-Uwe Flechsig und Peter Langer

Org. Biomol. Chem. **2014**, 12, 6151-6166



*Photocatalytic Water Reduction with Copper-Based Photosensitizers: A Noble-Metal-Free System*

Shu-Ping Luo, Esteban Mejía, Aleksej Friedrich, Alexandra Pazidis, Henrik Junge, Annette-Enrica Surkus, Ralf Jackstell, Stefania Denurra, Serafino Gladiali, Stefan Lochbrunner und Matthias Beller

Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, 52, 419-423

*A Noble-Metal-Free System for Photocatalytic Hydrogen Production from Water*

Esteban Mejía, Shu-Ping Luo, Michael Karnahl, Aleksej Friedrich, Stefanie Tschierlei, Annette-Enrica Surkus, Henrik Junge, Serafino Gladiali, Stefan Lochbrunner und Matthias Beller

Chem. Eur. J. **2013**, 19, 15972-16978



# Tagungsbeiträge

## Vorträge

*Spectroscopic Investigation of Fe(II)-Complexes on the fs-Time Scale*

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), 2018, Erlangen, Deutschland

Aleksej Friedrich, Peter Zimmer, Matthias Bauer und Stefan Lochbrunner

*Spectroscopic Investigation of a Cr-Complex on the fs-Time Scale*

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), 2017, Mainz, Deutschland

Aleksej Friedrich, Sven Otto, Christoph Förster, Christoph Kreitner, Katja Heinze und Stefan Lochbrunner

*Beobachtung biomolekularer Prozesse Mittels Förster-Energietransfer (FRET)*

SFB Graduate School Workshop, 2016, Güstrow, Deutschland

Aleksej Friedrich, Simone Baltrusch und Stefan Lochbrunner

*Intermolecular Electron Transfer in Photocatalytic Hydrogen Generation from Time Resolved Spectroscopy*

115th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry (Bunsen-tagung), 2016, Rostock, Deutschland

Aleksej Friedrich, Shu-Ping Luo, Henrik Junge, Matthias Beller und Stefan Lochbrunner

*Lichtgetriebener Elektronentransfer in einem photokatalytischen Modellsystem*

SFB Graduate School Seminar, 2015, Rostock, Deutschland

Aleksej Friedrich, Esteban Mejía, Shu-Ping Luo, Henrik Junge, Matthias Beller und Stefan Lochbrunner

*Light-Driven Electron and Energy Transfer in a Photocatalytic Model System*

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), 2015, Heidelberg, Deutschland

Aleksej Friedrich, Esteban Mejía, Shu-Ping Luo, Henrik Junge, Matthias Beller und Stefan Lochbrunner

*Analysis of the Light-Induced Processes by Time-Resolved Spectroscopy*

Light to Hydrogen (L2H) Projekt Meeting, 2014, Berlin, Deutschland

Aleksej Friedrich, Stefanie Tschierlei, Christoph Merschjann, Patrick Schwarzbach, Antje Neubauer und Stefan Lochbrunner

*Light-Driven Electron and Energy Transfer in a Photocatalytic Model System*

20th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-20), 2013, Berlin, Deutschland

Aleksej Friedrich, Patrick Schwarzbach, Esteban Mejía, Shu-Ping Luo, Henrik Junge, Matthias Beller und Stefan Lochbrunner

*Fundamental Processes in a Photocatalytic Model System: Report of Subprojects  
Lochbrunner and Kühn*

Light to Hydrogen (L2H) Projekt Meeting, 2013, Berlin, Deutschland

Aleksej Friedrich, Stefanie Tschierlei, Oliver Kühn, Sergey I. Bokarev, Antje Neubauer,  
Patrick Schwarzbach und Stefan Lochbrunner

*Luminescence Quenching of non-Noble Metal-Photosensitizers in a Photocatalytic  
Model System*

Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (DPG), 2013, Hannover,  
Deutschland

Aleksej Friedrich, Patrick Schwarzbach, Stefanie Tschierlei, Esteban Mejía, Henrik Junge,  
Matthias Beller und Stefan Lochbrunner

## Posterbeiträge

### *Photodynamics of Fe-Complexes: Variation with Number of NHC Functions*

XXI International Conference on Ultrafast Phenomena (UP), 2018, Hamburg, Deutschland

Aleksej Friedrich, Peter Zimmer, Ayla Pöpcke, Matthias Bauer und Stefan Lochbrunner

### *Light-Driven Electron Transfer in a Photocatalytic Model System Based on a Copper Photosensitizer*

115th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry (Bunsen-tagung), 2016, Rostock, Deutschland

Aleksej Friedrich, Stefanie Tschierlei, Shu-Ping Luo, Henrik Junge, Matthias Beller und Stefan Lochbrunner

### *Light-Driven Electron and Energy Transfer in a Photocatalytic Model System*

1st International Solar Fuels Conference (ISF-1), 2015, Uppsala, Schweden

Aleksej Friedrich, Esteban Mejía, Shu-Ping Luo, Henrik Junge, Matthias Beller und Stefan Lochbrunner

### *Time Resolved Spectroscopy of Electron Transfer and Relaxation Processes in Photocatalytic Systems*

3rd International Conference on Correlation Effects in Radiation Fields (CERF), 2015, Rostock, Deutschland

Aleksej Friedrich, Stefanie Tschierlei, Antje Neubauer, Shu-Ping Luo, Henrik Junge, Matthias Beller, Sergey I. Bokarev, Gilbert Grell, Oliver Kühn und Stefan Lochbrunner

### *Light-induced Processes in Photocatalytic Systems*

Life, Light and Matter (LLM) Workshop, 2014, Rostock, Deutschland

Antje Neubauer, Aleksej Friedrich, Stefanie Tschierlei, Patrick Schwarzbach, Alexandra Pazidis und Stefan Lochbrunner

### *Light-Driven Electron and Energy Transfer in a Photocatalytic Model System*

Light to Hydrogen (L2H) Symposium, 2014, Rostock, Deutschland

Aleksej Friedrich, Patrick Schwarzbach, Esteban Mejía, Shu-Ping Luo, Henrik Junge, Matthias Beller und Stefan Lochbrunner

### *Light-induced Electron Transfer Processes in Photocatalytic Systems*

Light to Hydrogen (L2H) Projekt Meeting, 2013, Rostock, Deutschland

Antje Neubauer, Aleksej Friedrich, Stefanie Tschierlei, Patrick Schwarzbach, Alexandra Pazidis und Stefan Lochbrunner

### *Time-resolved Spectroscopic Studies of Photocatalytic Systems*

SPP1613 Summer School, 2013, Ellwangen, Deutschland

Antje Neubauer, Aleksej Friedrich, Stefanie Tschierlei, Alexandra Pazidis, Patrick Schwarzbach und Stefan Lochbrunner



# Danksagung

Zum Ende der Arbeit möchte ich einigen Menschen danken. An erster Stelle bedanke ich mich bei Prof. Stefan Lochbrunner. Sie haben mir die Chance gegeben an der Promotion zu arbeiten und mich dabei immer unterstützt. Die offene Tür zu Ihrem Büro, Ihre motivierende Art und die Hilfestellungen bei allen erdenklichen Problemen haben mir ermöglicht diese Arbeit zum Ende zu führen.

Weiterhin gilt mein Dank den Arbeitsgruppen von Prof. Matthias Beller, Prof. Matthias Bauer und Prof. Katja Heinze. Sie haben all diese interessanten Komplexe entwickelt und mir zur Untersuchung zur Verfügung gestellt. Ohne diese Komplexe wäre die Arbeit nur halb so spannend.

Ohne konkrete Namen zu nennen, danke ich allen aktuellen und ehemaligen Dynamikern für die schöne Arbeitsatmosphäre und den freundschaftlichen Umgang. Ebenfalls bedanke ich mich bei Daniela Brandenburg, Wolfgang Breitsprecher und Ursula Heyer für die technische und administrative Unterstützung.

Franziska Fennel danke ich für die wertvollen Tipps und Tricks beim Experimentieren und die Bereitschaft bei Problemen im Labor jederzeit zu helfen.

Bei Ayla Pöpcke bedanke ich mich für die Fortführung der Forschungsarbeit. Ich bin froh, dass die Projekte solch talentierte und fleißige Hände gefunden haben. Außerdem möchte ich mich für das Lesen der Arbeit und der Korrektur vieler Fehler bedanken.

Besonders bedanke ich mich bei Steffen Wolter für die gemeinsame Mittagszeit mit anschließender Teepause. Die Gespräche über Gott und die Welt bei einem Tee haben mir immer eine Freude bereitet und werden mir in der Zukunft fehlen. Weiterhin bedanke ich mich für die angenehme Atmosphäre in der dunklen Fischbio und dem sonnendurchfluteten neuen Institut.

Ich danke allen Kollegen, die sich um die Lasersysteme gekümmert haben und dafür gesorgt haben, dass sie möglichst gut funktionieren, insbesondere Henning Marciniak, Franziska Fennel, Steffen Wolter, Matthias Lütgens und Neeke Rothe.

Meine Eltern haben mich immer bestmöglich gefördert und dafür gilt ihnen mein tiefster Dank. Meiner Ehefrau danke ich für die viele Geduld und die fleißige Unterstützung in allen Lebenslagen. Zum Schluss bedanke ich mich bei meinem Sohn, der mir in den letzten Wochen tatkräftig mit all seiner Vitalität geholfen hat.





# Lebenslauf

geboren am 22.06.1985 in Schymkent, Kasachische SSR, UdSSR

## Schulbildung:

1992 - 1996:	German-Stepanowitsch-Titow-Schule Nr. 20, Schymkent, Kasachstan
1996 - 1997:	Grundschule am Mühlenteich, Rostock
1997 - 2006:	Krusenstern Gesamtschule, Rostock
2006:	Allgemeine Hochschulreife

## Hochschulbildung:

Okt. 2006:	Beginn des Physikstudiums an der Universität Rostock
01.02.2012:	Diplom in Physik, Universität Rostock Thema: Lichtinduzierte Dynamik photokatalytischer Systeme
seit 2012:	Promotion in experimenteller Physik, Universität Rostock



# Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den

Aleksej Friedrich

